STORAGE-ITEM
MAIN LIBRARY

LPA-B30F
U.B.C. LIBRARY

Library
of the University of
British Columbia

This book is the gift of

Société de Chimie Physique,

Date 1947

Digitized by the Internet Archive
in 2010 with funding from
University of British Columbia Library

http://www.archive.org/details/rapportsetdiscus00re

RÉUNION INTERNATIONALE DE CHIMIE PHYSIQUE

ACTIVATION ET STRUCTURE

DES

MOLÉCULES

PARIS

OCTOBRE 1928

ACTIVATION ET STRUCTURE

DES

MOLÉCULES

RÉUNION INTERNATIONALE DE CHIMIE PHYSIQUE

Paris 8-12 Octobre 1928

ORGANISÉE SOUS LES AUSPICES

DE LA

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Jean PERRIN

Président de la Réunion Internationale

H. COPAUX

Président du Comité d'organisation

R. AUDUBERT

Secrétaire général

COMITÉ D'ORGANISATION :

Ch. MAUGUIN, *Président de la Société de Chimie physique.*

Ch. MARIE, *Secrétaire général de la Société de Chimie physique.*

E. DARMOIS, *Membre du Conseil de la Société de Chimie physique.*

C. FROMAGEOT, *Membre du Conseil de la Société de Chimie physique.*

R. WURMSER, *Membre du Conseil de la Société de Chimie physique.*

A. MARCELIN, *Membre du Conseil de la Société de Chimie physique.*

RÉUNION INTERNATIONALE DE CHIMIE PHYSIQUE

Paris, 8-12 Octobre 1928

RAPPORTS

ET

DISCUSSIONS

PUBLIÉS PAR

M. RENÉ AUDUBERT et Mlle M.-L. CLAUDEL

PARIS (Ve)
LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE
49, Boulevard Saint-Michel, 49

1929

MEMBRES DE LA RÉUNION INTERNATIONALE DE CHIMIE PHYSIQUE

Abel (Emil). — Professeur à l'École Supérieure Technique de Vienne (Autriche).
Abridat. — Dr. ès-Sc., représentant la Société Kodak-Pathé, Laboratoire de recherches photographiques Kodak-Pathé, 30, rue des Vignerons, Vincennes (Seine).
Allmand (Arthur John). — Professeur à l'Université de Londres, King's College Londres (Angleterre).
Altmayer (M.-E.) — Représentant de l'American Electrochemical Society, 145, rue, de la Pompe, 145, Paris, 16e.
Antonoff (George) — Dr. ès-Sc., ex-professeur à l'Institut des Mines de l'Oural, 11 *bis*, Avenue de Verdun, Croissy-sur-Seine (Seine-et-Oise).
Association Quimica Argentina. — 670, Bartolome Mitre, Buenos-Aires (Argentine).
Aubert (Marius Louis). — Chef de Travaux à la Faculté des Sciences de Paris.
Baly (E.-Ch.-C.). — Professeur à l'Université de Liverpool (Angleterre).
Banius (G.). — Barcelone (Espagne).
Bauer (Ed.). — Professeur, Sous-Directeur de Laboratoire au Collège de France, Place Marcelin-Berthelot, Paris, 5e.
Baur (Emil). — Professeur à l'École Supérieure technique de Zurich (Suisse).
Berger (W.-E.). — Dr. ès-Sc., ex-Assistant au Laboratoire de Chimie-Physique et d'Électrochimie de l'Université de Neuchâtel (Suisse).
Bigwood (E.-J.). — Chargé de Cours à la Faculté des Sciences de l'Université libre de Bruxelles (Belgique).
Billmann (Einar). — Professeur à l'Université de Copenhague (Danemark).
Biquart (Pierre). — Sous-chef de Travaux à l'École de Physique et Chimie, rue Vauquelin, Paris, 5e.
Birolland (Pierre). — Préparateur à l'Institut des Recherches Agronomiques, 42 *bis*, rue de Bourgogne, Paris, 7e.
Bodenstein (Max). — Professeur à l'Institut de Chimie-Physique de l'Université de Berlin (Allemagne).
Bonet-Maury (P.). — Dr. ès-Sc., 15 *bis*, rue de Vaugirard, Paris.
Bontempi (Louis-A.). — Calle Paso, 776, Buenos-Aires (Argentine).
Brillouin (Léon). — Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.
Briner (E.). — Représentant de la Société suisse de Chimie, Professeur à l'Université de Genève (Suisse).
Brönsted (J.-N.). — Professeur à l'Institut Polytechnique de Copenhague (Danemark.).
Büchner (E.-H.). — Dr. ès-Sc., Maître de Conférences à l'Université d'Amsterdam (Hollande).
Cabrera (B.). — Représentant de la Sociedad Espanola de Fisica y Quimica, Professeur à l'Université de Madrid (Espagne).
Charonnat (R.). — Préparateur à la Faculté de Pharmacie de Paris, Pharmacien-Chef de l'Hospice d'Ivry (Seine).
Chaudron (G.). — Professeur à la Faculté des Sciences de Lille (Nord).
Choucroun (Mlle N.). — Dr. ès-Sc., Laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences de Paris.
Constable (Fr.). — Dr. Sc., St-Johns College, Cambridge (Angleterre).
Cotton (A.). — Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.
Courtines (M.). — Préparateur au Collège de France, Place Marcelin Berthelot, Paris, 5e.
Creushaw (James). — Professeur, Dalton Bryn Mawr. Pensylv., (U. S. A.).

Curie (Mme Pierre). — Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.
Damianovich (Horacio). — Professeur à l'Université de Buenos-Aires (Argentine).
Daniels (Farrington). — Professeur à l'Université de Wisconsin, Madison, Wisc. (U. S. A.).
Darzens (Georges). — Professeur à l'École Polytechnique, rue Descartes, Paris, 5e.
Debierne (A). — Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.
Delepine (M.). — Professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris.
Dellepiane (Marcelo). — Tucuman 1867, Buenos-Aires (Argentine).
Denot (Ernesto). — Ingénieur
Donnan (Friedrich George). — Professeur à l'University College of London, 23, Woburn Square, London, W. C., 1 (Angleterre).
Dony-Hérault (Octave). — Professeur à l'Université libre de Bruxelles, 30, rue Émile Banning, Bruxelles (Belgique).
Duboux (Marcel). — Professeur à l'Université de Lausanne, 35, Avenue de Rumine, Lausanne (Suisse).
Dubrisay (René). — Directeur des Laboratoires et de l'École d'Application des Manufactures de l'État, Professeur à l'École Nationale des Ponts et Chaussées, Paris.
Duclaux (Jacques). — Vice-Président de la Société de Chimie-Physique, 34, rue du Bac, Paris.
Duffaisse (Charles). — Professeur à l'École de Physique et Chimie, sous-Directeur du Laboratoire de Chimie organique au Collège de France, Place Marcelin Berthelot, Paris, 5e.
Dutoit (Paul). — Professeur à l'Université de Lausanne (Suisse).
Egerton (Alfred). — Reader in Thermodynamic, 16, Linton Road, Oxford (Angleterre).
Eggert (John). — Professeur Dr. I. G. Farbenindustrie A. G. Filmfabrik, Wolfen Kr Bitterfeld (Allemagne).
Elöd (E.). — Professeur Dr. Ing., I Hübschstrasse, 19, Karlsruhe (Allemagne).
Errera (Jacques). — Professeur à l'Université de Bruxelles, 2, Avenue de l'Observatoire, Uccle-Bruxelles (Belgique).
Faber (Paul). — Représentant de l'American Electrochemical Society, Place de la Mairie, Paris-La Courneuve (Seine).
Fabre (René). — Pharmacien des Hôpitaux de Paris, Professeur agrégé à la Faculté de Pharmacie de Paris.
Faure-Frémiet. — Professeur d'embryogénie comparée au Collège de France, Place Marcelin Berthelot, Paris, 5e.
Fox (John Jacob). — Dr. Sc., Government Laboratory, Clement's Inn Passage, Strand, London (Angleterre).
Frankenburger (Walter). — Dr. Chimiste, Rupprechtstrasse, 201, II, Ludwigshafen a/Rhein (Allemagne).
Giordani (Francisco). — Professeur au Real Politechnico Istituto elettrochimica, Naples (Italie).
Girard (Pierre). — Directeur de Laboratoire aux Hautes-Études, 87, Boulevard St-Michel, Paris.
Glotz (Mlle Geneviève). — 73, rue du Cardinal Lemoine, Paris 5e.
Gompel (Marcel). — Collège de France, Place Marcelin-Berthelot, Paris, 5e.
Gravier (Paul). — 12, rue d'Aguesseau, Paris, 8e.
Grignard (Victor). — Professeur à la Faculté des Sciences, Directeur de l'École de Chimie Industrielle de Lyon.
Grimm (Hans George). — Honor. Professor an der Universitat, Wurzburg (Allemagne).
Van der Grinten (K.). — Dr. Chimiste, Herungerweg, 152, Venlo (Hollande).
Grumbach (Albert). — Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Poitiers (Vienne).
Guichard (M.). — Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.
Guillaume (Charles). — Directeur du Bureau international des Poids et Mesures, Correspondant de l'Institut de France, Pavillon de Breteuil à Sèvres (S.-et-O.).
Gunther (Paul). — Privatdozent an der Universitat, Bunsenstrasse, 1, Berlin.
Guye (Charles-Eugène). — Professeur à l'Université de Genève (Suisse).
Haenny (Charles). — Ingénieur-Chimiste, I, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.
Von Halban (Hans). — Professor Dr., Morgensternstrasse, 38, Frankfurt a/Mein (Allemagne).
Hamy (André). — Directeur de la Station agronomique de l'Indre, 30, rue de la Vieille-Prison, Châteauroux (Indre).

De Hemptinne (Alexandre). — Professeur à l'Université de Louvain (Belgique).
De Hemptinne (Marc). — Dr. ès-Sc., 47, rue Basse-des-Champs à Gand (Belgique).
Henrich (Ferdinand). — Dr. Phil. Universitats professor, Erlangen (Allemagne).
Heyrovsky (J.). — Professeur, Charles' University, Prague (Tchécoslovaquie).
Hochleim (Ernst). — Dr. Physiker in I. G. Farbenindustrie, Heidelberg (Allemagne).
Holweck (Fernand). — Dr. ès-Sc., Chef de Travaux à la Faculté des Sciences de Paris.
Jor (Paul). — Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon.
Jolibois (Pierre). — Professeur à l'École nationale Supérieure des Mines, Paris, 5e.
Kallmann (H.). — Dr. der Physik, Westend Ahom Allee, 33, Berlin (Allemagne).
Katz (Johan-Rudolf). — Privatdozent à l'Université d'Amsterdam, Weteringschaus, 116, Amsterdam (Hollande).
Koenig (Adolph). — Dr. Ing., Professeur, Technische Hochschule. Karlsruhe (Allemagne).
Kornfeld (Mlle Gertrude). — Dr. Phil. Privatdozent an der Universitat, Berlin (Allemagne).
Kourbatoff (Waldemar). — Professeur à l'Institut Technologique de Leningrad (U. R. S. S.).
Lancien (André). — 10, rue Jacquemont, Paris.
Langevin (Paul). — Professeur, Directeur de l'Ecole de Physique et Chimie, rue Vauquelin (Paris).
Lasareff (Pierre). — Membre de l'Académie des Sciences de Leningrad, Directeur de l'Institut de Physique et biophysique de Moscou, 3 Miusskaia, Nr. 3, Moscou (U. R. S. S.).
Lepape (Adolphe). — Sous-Directeur du Laboratoire de Chimie Physique, Institut d'Hydrologie et Climatologie, Collège de France, Paris.
Lebrun (Mlle Geneviève). — Professeur au Lycée de Jeunes Filles de Tours (Indre et Loire).
Loewe (Fritz). — Dr. Phil., Beethovenstrasse, 11, Iéna (Allemagne).
Loiseleur (Jean). — Chimiste, 26, rue d'Ulm, Paris.
Lorenz (Richard). — Dr. Phil., Dr., Ing., Professeur à l'Université de Frankfurt a/Mein (Allemagne).
Lowry (Thomas-Martin). — Président de la Faraday Society, Professeur, Cambridge University (Angleterre).
Manchot (Wilhelm). — Professeur an der Technische Hochschule, 10, Elisabethenstrasse, Munich (Allemagne).
Marcelin (André). — Dr. ès-Sc., 7, rue Mazarine, Paris.
Mardles (E.-W.-J.). — Dr. Sc. F. I. C., Imperial College of Science, Air Ministry Laboratory South Kensington, London , S. W. 7.
Mark (J.). — Professeur Dr. Phil. I. G. Farbenindustrie A. G. Haupt Labor, Ludwigshafen a/Rhein. (Allemagne).
R. Marquis. — Sous-Directeur de l'Institut de Chimie, 1, rue Pierre Curie, Paris, 5e.
Mayer (André). — Professeur au Collège de France, Place Marcelin Berthelot, Paris, 5e.
Mercier (Pierre). — Ingénieur des Mines, 149, Bd. Bineau, Paris.
Métral (Pierre). — Directeur Honoraire de l'École Colbert, Boran (Oise).
MM. Michelin et Cie. — Pneumatiques, Clermont-Ferrand (P.-de-Dôme).
Molès (E.). — Délégué de la Société chimique espagnole.
Mond (R.-L.). — F. R. S. Ed., Castel-Mond, Dinard (Ile et Vilaine).
Moureu (Charles). — Professeur au Collège de France, Place Marcelin Berthelot, Paris, 5e.
Moureu (Henri). — Ing. E. P. C., Préparateur au Collège de France, Paris.
Mouton (Henri). — Professeur à la Faculté des Sciences, Paris.
Muraour (Henri). — Ingénieur en Chef des Poudres, 3, rue Boissonnade, Paris.
Nasini (Antoine). — Dr. en Chimie, chargé de cours à l'École Polytechnique de Milan (Italie).
Nicola Orsini (F.-F.). — Pharmacien, Dr. en chimie, Parana, 690, Buenos-Aires (Argentine).
Van Nieuwenburg (C.-G.). — Professeur Dr., représentant la Société chimique néerlandaise, Université technique de Delft (Hollande).
Noetzlin (Jacques). — 43, Avenue d'Iéna, Paris.
Norrish (Ronald G.-W.). — Emmanuel College, Cambridge (Angleterre).
Olmer (Léon-Joseph). — Professeur, 10, rue Madame, Paris, 6e.

Parravano. — Professeur à la Faculté des Sciences physiques mathématiques et naturelles de Rome (Italie).
Pascal (Paul). — Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.
Perrin (Francis). — Dr. ès-Sc., Assistant à la Faculté des Sciences de Paris.
Petrenko (Georges). — Professeur, Chef du Laboratoire de Chimie inorganique et de Chimie physique appliquée à l'Université de Kharkoff (U. R. S. S.).
Petrus Blumberger. — Ingénieur-chimiste, Lipkenstraat, 1, Delft (Hollande).
Pienkowski (Étienne). — Professeur, Dr., représentant de la Société chimique de Pologne, 69, rue Hoza, Varsovie.
Pinkus (Alexandre). — Professeur à l'université de Bruxelles.
Ploun (Mme Clara). — Dr. Phil., Royal Palace Hôtel, Kensington High street, London, W.
Pokorny (Ernest). — Dr. Ing. Direktor, Christianstrasse, 17, Leipzig (Allemagne).
Polanyi (Michel). — Professeur, Waltraudstrasse, 15, Berlin-Zehlendorf (Allemagne).
Proca (Alexandre). — Représentant de l'Indian Chemical Society Calcutta (Indes), 4, rue Rollin, Paris.
Ramart (Mme Pauline). — Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Paris.
Reichinstein (David). — Professeur, Dr. Phil. Postamt 2, Schliessfach, 51, Berlin-Charlottenburg (Allemagne).
Riesenfeld (Ernest.-H.). — Professeur Dr. an der Universitat. Berlin.
Rohmer (Martin). — Dr Phil. Chimister. Directeur à la I. G. Farbenindustrie A. G., Deschweg, 6, Hofheim, Taunus (Allemagne).
Rolla (Luigi). — Professeur à la Faculté des Sciences mathématiques, physiques et naturelles de Florence (Italie).
Salmon-Legagneur (François). — Assistant à la Faculté des Sciences de Paris.
Savard (Jean). — Dr. ès-sc., Physikalisches Chemisches Institut, 76, Ramistrasse, Zurich (Suisse).
Schlecht (Léo). — Dr. Ing. I. G. Farbenindiustrie A. G. Oppau, Ludwigsafen a/Rhein (Allemagne).
Schrey (Adolf). — Sidonienstrasse, 28, Dresden A, 1 (Allemagne).
De Schuttenbach (Mlle Yvonne). — Préparatrice à l'École normale supérieure de Sèvres (Seine).
Schwab (George Maria). — Privatdozent, St-Paulplatz, 91, Munich (Allemagne).
Sherill (Mlle Mary). — Associate Professor of Chemistry, M. Holyoke College, South Hadley, Mass. (U. S. A.).
Siedler (Philip). — Chemiker, Stroofstrasse, 10, Frankfurt Griesheim (Allemagne).
Sidwick (N.). — Professeur, Lincoln College, Oxford (Angleterre).
Simons (J.-H.). — Professeur Northwestern University, Evanston, Illinois (U. S. A.).
Sommelet (Marcel). — Professeur agrégé à la Faculté de Pharmacie, 4, Avenue de l'Observatoire, Paris, 5e.
Steiner. — Dr.. Bunsenstrasse 1, Berlin M. W. 7 (Allemagne).
Tamamushi (Buniehi). — Professeur, Chemical Laboratory Nakaavai, Musashi Kotogako, Tokio (Japon).
Thibaud (Jean). — Directeur adjoint du Laboratoire de Physique des rayons X, à l'École des Hautes Études, 12, rue Lord-Byron, Paris, 8e.
Titoff (Alexandre). — Dr. ès-Sc., 140 *bis*, rue Lecourbe, Paris, 15e.
Trillat (Jean-Jacques). — Dr. ès-Sc., Ing. E. P. C. I., 6, rue Daubigny, Paris, 17e.
Uèmura (Taku). — Professeur à l'École supérieure d'Industrie de Tokio (Japon).
Weiss (Ch.-H.). — Sous-Directeur de l'École nationale supérieure du Pétrole et des combustibles liquides, Strasbourg.
Weller (Albert). — Dr. Norwaldsenplatz, 6, Frankfurt a/Mein (Allemagne).
Wentzel (G.). — Professeur à l'Université de Zurich (Suisse).
Williams (Gwyn). — Ph. D. St John's College, Cambridge (Angleterre).
Wolff (René). — Licencié ès-Sciences, Préparateur à la Faculté de Médecine, Hôpital Cochin, rue St-Jacques, Paris.
Wurmser (René). — Directeur du Laboratoire de Biophysique, Collège de France place Marcelin Berthelot, Paris, 5e.

DYNAMIQUE PHYSICO-CHIMIQUE COMPARÉE ET INERTIE CHIMIQUE

PAR M.

Horacio DAMIANOVICH (Buenos-Aires)

RÉSUMÉ. — Après avoir fait un résumé de ses travaux antérieurs en prenant en considération les points de vue de la cinétique chimique et de la dynamique énergétique, l'auteur arrive de nouveau à la conclusion qu'il faut tenir compte du temps dans l'action de l'affinité et dans le développement du travail chimique entre l'état initial et l'état final. La comparaison dynamique des systèmes physico-chimiques ainsi obtenus, peut permettre la mesure des résistances ou inerties qui s'opposent à leur évolution.

En considérant le cas plus simple des énergies critiques relatives, l'auteur arrive par l'énergétique à démontrer comme première approximation et sans les restrictions imposées par la théorie cinétique, que les énergies critiques relatives de deux systèmes d'un ordre quelconque, sont entre elles comme les températures auxquelles elles sont isocinétiques. Il montre aussi avec les données obtenues jusqu'à présent pour trois systèmes gazeux, que la relation $\frac{E}{T} = \text{const.}$ est acceptable et permet avec une approximation suffisante, dans le cas considéré, de calculer l'énergie critique relative, avec la détermination de la constante de vitesse à une seule température, si on prend un système de référence dans lequel E et $K = f(T)$ sont connus.

I

Dans la première partie de ce rapport je fais des remarques générales sur l'établissement d'une comparaison dynamique des systèmes physico-chimiques et sur la nécessité de poursuivre les

recherches qui doivent permettre d'éclaircir la question délicate des inerties chimiques ou des résistance chimiques qui semblent se mettre en évidence dès qu'on établit les premiers rapprochements entre les résultats de la cinétique physico-chimique et ceux de la statique energétique, fusionnées les uns et les autres dans la dynamique chimique.

Je ne vais pas analyser ici avec trop de détail la partie théorique et le développement du problème jusqu'à son état actuel, parce que je l'ai déjà fait dans mon cours de Physico-Chimie, à la Facultad de Ciencias Exactas, Fisicas y Naturales de Buenos-Aires (1927). Je ferai ici le résumé des points principaux.

1. **Point de vue de la cinétique physico-chimique.** — Si l'on applique aux équations de la cinétique chimique le procédé général consistant à différencier de nouveau par rapport au temps pour trouver l'expression de l'accélération chimique et ensuite d'après une certaine transformation, intégrer pour tirer l'expression de la variation de la vitesse, on parvient aux résultats suivants :

Pour les réactions simples isothermiques d'ordre n du type

$$\frac{dx}{dt} = K(a - x)(b - x) \ldots \tag{1}$$

on a comme expression de l' « accélération chimique » et de la différence des vitesses :

$$J = \frac{d^2x}{dt^2} = -K\frac{dx}{dt}[\pm nx^{n-1} \mp (n-1)\Sigma_{1,n}x^{n-2} \pm (n-2)\Sigma_{2,n}x^{n-3} \pm \Sigma_{(n-1),n}] \tag{2}$$

$$lnv' - lnv'' = K\int_{t'}^{t''} [\pm nx^{n-1} \ldots \Sigma_{n-1,n}]dt \tag{3}$$

dans lesquelles n est l'ordre de la réaction Σ_1, n la somme des n concentrations initiales Σ_2, n la somme des produits binaires de ces concentrations, etc. Ces formules sont complètement générales pour les transformations considérées, car il suffit d'y faire $n = 1, 2, 3, \ldots n$ pour obtenir les équations des mono, bi, tri, n moléculaires, et elles s'appliquent aussi bien au cas des concentrations initiales égales qu'à celui où elles sont inégales.

De la sorte je parvenais, dans un travail antérieur (1) à établir

(1) H. DAMIANOVICH, Sobre algunos problemas de cinética Química, *Anales de la Sociedad Química Argentina*, t. I, p. 289, 1914. La tormodinamica clásica y los nuevos problemas de la dinámica químicа. Trabajo de incorporacion presentado a la Academia de Ciencias Exactas, Fisicas y Naturales de Buenos-Aires y publicado en los *Anales de la Societad Cientifica Argentina*, t. LXXXIV, p. 105.

un rapprochement entre la différence des logarithmes des vitesses prises à deux temps différents et une fonction de la concentration et du temps (intégrale du polynôme antérieur), de la signification physique de laquelle je m'occuperai après.

Dans le cas particulier des ractions monomoléculaires, parmi lesquelles peuvent figurer aussi certains phénomènes physiques, comme ceux de la diffusion, de la dissolution, de la déshydratation de cristaux, des transformations radio-actives, etc., l'équation se réduit à :

$$(4) \qquad ln v' - ln v'' = - K t.$$

Mais dans le cas des transformations supérieures à celles du premier ordre, il faut résoudre l'intégrale $\int_{t'}^{t''} P_{(x)}^{n-1} dl$ en introduisant les valeurs de x tirées de la relation $x = f(l)$, dont la nature varie suivant l'ordre de celles-là.

En vertu du postulatum de l'indépendance des réactions, il est possible d'appliquer à celles qui sont *réversibles* et *latérales* la méthode précédemment citée, et l'on parvient aux expressions simples suivantes lorsque les réactions simultanées composantes sont du même ordre :

$$(5) \qquad \frac{d^2 r}{dl^2} = - C v P_{(r)}^{n-1} \qquad \text{et} \qquad ln v' - ln v'' = C \int_{t'}^{t''} P_{(x)}^{n-1} dt$$

dans lesquelles C représente la somme des constantes $K_1 \ldots K_n$ des vitesses partielles.

Quant aux *réactions successives*, presque rien n'a été fait jusqu'à présent dans le but de trouver la loi de variation de vitesse, ce qui s'explique, en partie, en raison des difficultés analytiques qui se présentent lorsque l'on tente la détermination de $x = f(l)$, car l'intégrale a généralement une forme transcendante. Il existe, cependant, des méthodes d'intégration graphique [1] assez approximatives pour résoudre le problème même dans le cas de deux réactions successives d'ordre différent, qui, avec des quantités initiales inégales, conduisent à une équation différentielle de

[1] M. José Babini, actuellement professeur de Mathématiques à la Facultad de Quimica de Santa-Fé, a étudié cette méthode dans le cas de la réduction du permanganate de potassium par l'acide oxalique, avec un résultat assez approché, comme on peut voir dans son travail « Integracion gráfica de las ecuaciones diferenciales de la cinética quimica » publié dans les *Anales de la Sociedad Cientifica Argentina*, t. XCVI, p. 149, 1923.

Riccati qui ne répond à aucun critérium d'intégrabilité et n'est par conséquent pas résoluble par quadratures. Pour des quantités initiales égales (cas le plus simple), on parvient à une équation de Bernouilli, dont une des quadratures est seulement résoluble par des séries et moyennant des calculs longs et difficiles.

De plus, pour la comparaison des transformations d'après la variation de la vitesse, il suffirait de déterminer à chaque instant la valeur de la tangente à la courbe $v = f(t)$, calculée à partir de $x = f(t)$, et chercher le temps correspondant à la valeur maximum et minimum, et en général l'évolution du système entre l'état initial et l'état final. Ces données et celles relatives aux valeurs de $\frac{dlnv}{dt}$ qui dans les réactions monomoléculaires simples, latérales ou réversibles, prennent une valeur constante égale à K et indépendante du temps, et dans les réactions bimoléculaires une valeur égale à $KP_{(x)}^{-1}$, serviront de base pour une classification cinétique des transformations physico-chimiques.

L'étude des transformations adiabatiques offre un intérêt particulier surtout dans les cas des réactions exothermiques, parce que connaissant la chaleur de réaction, la capacité calorifique du système, les conditions initiales et la fonction $K = f(T)$, on peut calculer X, T, $\frac{dx}{dt}$ et $\frac{dT}{dt}$ en fonction du temps, mais malheureusement les intégrales des équations posées, sont en général d'une complication extraordinaire. Cependant l'expression différentielle a été vérifiée par Bredig et Epstein dans le cas de la décomposition de l'eau oxygénée en présence d'iodure de potassium comme catalyseur, avec une concordance fort satisfaisante, et il serait d'un haut intérêt de faire une étude comparée de la valeur énergétique de divers catalyseurs de ce type, en fixant spécialement l'attention sur les états intermédiaires possibles ou les variations de constitution de ces catalyseurs.

Donc, les avantages de cette méthode « d'analyse cinétique » sont indiscutables mais il n'est pas moins vrai que depuis longtemps elle semble insuffisante et l'on signale des restrictions qui peuvent se grouper en deux sortes. Les premières, de caractère théorique, consistent en ce fait que, malgré le nombre énorme de transformations étudiées, il existe peu de données permettant de tirer des conclusions précises relatives à l'influence de la constitution chimique des composants et du milieu, et du rapport qui peut exister entre ces constantes chimiques cinétiques, et les paramètres

énergétiques (la chaleur de réaction, la variation de l'énergie utilisable ou libre, de l'entropie, etc.). Les secondes objections, de caractère expérimental, se basent sur ce que l'on n'a pas généralisé encore les méthodes permettant l'examen des transformations fort rapides qu'étudie la thermochimie ou qui facilitent l'analyse rigoureuse de toutes les particularités structurales et énergétiques qu'éprouve le système pendant son évolution, surtout dans le cas des réactions successives auto-catalytiques et induites, dont l'étude se complique encore plus du fait des difficultés mathématiques signalées plus haut.

Dans ces dernières années seulement, on est en train d'appliquer des méthodes électrométriques et optiques capables de permettre l'étude de la réaction dans toutes ses étapes et la mesure de la vitesse, même dans le cas des réactions fort rapides, de l'ordre du centième de seconde (1).

En ce qui concerne le but principal de cette étude, on peut dès maintenant conclure que, s'il est vrai qu'une classification et une comparaison précise des systèmes physico-chimiques en évolution n'est pas possible avec les seules données de la cinétique chimique actuelle, il y a des raisons suffisantes pour penser que cela sera possible une fois que l'on aura introduit les paramètres énergétiques dans les équations correspondantes et complété les principes grâce aux recherches expérimentales signalées et enfin lorsque l'on aura rendu aisés les calculs par des méthodes graphiques appropriées.

2. **Point de vue de la dynamique chimique.** — En faisant l'examen du développement des principes de la thermodynamique chimique et en particulier l'évolution du problème de la mesure et de la comparaison des affinités, et la définition énergétique de changement d'état, on arrive à la conclusion que dans ces différents cas on a regardé presque exclusivement l'aspect statique. Or, comme la comparaison des transformations physico-chimiques (systèmes physico-chimiques en évolution) doit être principalement dynamique, les principes de la thermodynamique classique (ou de la « thermo-statique » comme on pourrait la désigner) ne suffisent

(1) Parmi les recherches qui retiennent une attention spéciale il faut citer celles de Keeler (1922), Power (1922), Rideal (1921), Goode (1922), Calhane (1923), Taylor J. B. et Taylor H. S. (1922), et Hartridge et Roughton (1923), que nous voudrions voir passer le plus tôt possible du domaine de l'industrie et de la Chimie analytique à l'important chapitre du mécanisme des transformations physico-chimiques.

pas. Si l'on considère seulement les paramètres correspondant à l'état initial et à l'état final, en éliminant le temps, on ne peut pas définir d'une façon complète, un système physico-chimique en évolution. Il faut tenir compte encore, de toutes les modifications matérielles et énergétiques, que le système éprouve dans la suite des états intermédiaires, ainsi que le temps pendant lequel agissent les forces qui interviennent.

Pour contribuer à l'évolution de ce problème, R. MARCELIN, comme on le sait (1910-1914), en se basant sur une ingénieuse analogie mécanique trouve l'expression qui lie la vitesse de transformation à l'affinité (définie selon GIBBS), et ensuite dirigé par LANGEVIN, il trouve, en s'appuyant sur le principe de l'équipartition de l'énergie, la justification théorique de la constante de l'équation de VANT'HOFF-ARRHENIUS.

Je ne veux pas faire ici le résumé des belles études de KOHNSTAM, SCHAEFER, TRAUTZ, RICE, LEWIS, PERRIN, HINSHELWOOD. ROY, etc., sur la théorie de l'activation des molécules, je ferai seulement une synthèse des considérations que j'ai déjà exposées dans une autre occasion sur les paramètres qui peuvent aider à résoudre le difficile et important problème de la comparaison dynamique et de l'inertie chimique.

D'accord avec MARCELIN, je pense que rien ne s'oppose à ce que la définition d'affinité soit étendue à un système en évolution. Pour cela il suffit de prendre la précaution d'enlever réversiblement le corps dont on veut mesurer l'affinité pendant un temps assez court pour que l'on puisse considérer comme invariable l'état de la phase considérée.

L'équation :

$$(6)\quad lnv' - lnv'' = \frac{A' - A''}{RT} = K \int_t^{t''} [\pm n x^{n-1} \mp (n-1)\Sigma_{1,n}\dot{x}^{n-2} \dots \pm \Sigma_{(n-1),n}]dt.$$

déduite des principes de l'énergétique et de la cinétique physico-chimique permet de calculer (à une constante près) la valeur de l'affinité à chaque instant, en connaissant l'affinité initiale, le coefficient K de la vitesse et le temps écoulé.

Dans le cas particulier des réactions monomoléculaires et des phénomènes de diffusion simple, évaporation, sublimation, dissolution et déshydratation des cristaux, l'équation se réduit à :

$$(7)\qquad A' - A'' = RTkt$$

laquelle, traduite nous dit que dans les réactions monomoléculaires

et dans les phénomènes physico-chimiques analogues représentés par le même type d'équation, les variations des affinités correspondantes, à deux époques de l'évolution du système, sont proportionnelles au temps écoulé et indépendantes de la concentration (1).

Par contre, s'il s'agit des réactions plurimoléculaires ($n > 1$), ces variations s'expriment par une fonction dont la valeur dépend de la concentration de chaque instant.

Dans les deux cas, on peut calculer la valeur de l'affinité à chaque instant :

$$A'' = \left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{t''}$$

en connaissant l'affinité initiale :

$$A' = \left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{t'}$$

et la variation des logarithmes des vitesses pendant le temps écoulé, qui est égal à kt dans les réactions monomoléculaires et à

$$k\int_{t'}^{t''} [\pm nx^{n-1} = \mp (n-1)\,\Sigma_{1,n}x^{n-2} \dots \pm \Sigma_{n-1),n}]dt$$

dans les plurimoléculaires. Comme on le voit, l'équation des réactions monomoléculaires représente une ligne droite qui coupe l'axe des affinités au point correspondant à l'affinité initiale (constante dans chaque système pour la concentration molaire) et dont le coefficient angulaire négatif est égal au produit de RT par le coefficient de vitesse caractéristique de chaque système. Les deux courbes

$$RT\ln v = f_1(t) \qquad \text{et} \qquad \frac{d\psi}{dN} = f_2(t)$$

ont la même forme linéaire, et admettent comme tangente commune la constante de vitesse, qui acquiert ainsi une signification énergétique précise, car elle donne la mesure (pour chaque isotherme) de la chute de potentiel chimique ou affinité, entre deux époques. Dans le cas des réactions complexes du type réversible, on aura, au point d'intersection de la courbe du régressif avec celle du progressif, les valeurs t_E et A_E, respectivement, du temps et de

(1) En laissant pour le moment la question si difficile de savoir s'il existe ou non, en réalité, des transformations monomoléculaires, je ferai remarquer que dans ce cas il est plus convenable de parler d'affinité en termes énergétiques, comme synonyme d'énergie utilisable et non comme force d'attraction entre atomes et molécules, capable de donner une nouvelle espèce ou complexe (défini ou non).

l'affinité dans l'équilibre. La constante d'équilibre (avec signe —) — K, donne pour ce point et pour les autres (à tout instant) le rapport des chutes élémentaires de potentiels chimiques des deux systèmes :

$$\begin{cases} \dfrac{dlnv_1}{dt} = \dfrac{dA_1}{dt} = -k_1 & (\text{pour } v_1 = \dfrac{dx}{dt} = k_1(a-x); \\ \dfrac{dlnv_2}{dt} = \dfrac{dA_2}{dt} = k_2 & (\text{pour } v_2 = \dfrac{dx}{dt} = k_2(a+x); \end{cases}$$

et

$$\frac{dA_1}{dt} : \frac{dA_2}{dt} = \frac{-k_1}{k_2} = -K. \tag{8}$$

Par contre, lorsque $n > 1$ (plurimoléculaires réversibles) comme les variations de l'affinité dépendent de la concentration de chaque instant (polynôme Px^{n-1} de l'équation (5), théoriquement et seulement dans l'état initial, et pour des concentrations égales ($a_1 + b_1 = a_2 + b_2$), l'équation (8) se vérifie. Les coefficients angulaires (« vitesses d'affinité »), très différentes à l'état initial, deviennent égaux dans le temps d'équilibre, en même temps que les affinités et les vitesses. Pour vérifier expérimentalement l'exactitude de cette relation dans ces cas, il faudra déterminer la vitesse ou l'affinité dans un état le plus proche possible de l'état initial, ce qui peut amener de grandes difficultés, mais non insurmontables. En effet, nous savons qu'il existe des méthodes physico-chimiques (électriques, optiques et thermiques) capables d'accuser rapidement les moindres changements de concentration, et tout le problème se réduira à un choix ingénieux de ces méthodes et de la réaction dont on désire étudier le mécanisme et l'évolution. Cette question a, comme l'on sait, une grande importance en ce qui concerne l'action des catalyseurs sur les constantes de vitesse des réactions inverses, et l'étude des périodes d'*inertie* et d'*accélération initiales* que l'on observe souvent.

L'affinité de chaque instant est une fonction décroissante, et la différence des affinités entre deux époques (qui en quelque sorte mesure *l'action de la force chimique* pendant ce temps) est une fonction croissante lorsqu'on prend le temps comme variable [1].

[1] H. Damianovich, La noción de impulso y de potencia en la mecánica química. *Anales de la Sociedad Química Argentina*, t. III, n° 11 et n° 12, 1915. La termodinámica-clásica y los nuevos problemas de la dinámica química, *loc. cit.*, p. 23. La variable tiempo en la ecuación termodinámica fundamental que de la expresion de la afinidad de un sistema en évolución.

Après ces premiers travaux, on a vu s'accentuer la tendance à utiliser comme paramètre important l'affinité de chaque instant de la réaction, comme le prouvent, entre autres, les travaux de SHINKICHI HORIBA et de TH. DE DONDER.

Le premier de ces auteurs emploie ce paramètre comme moyen de calculer la « résistance chimique » et seulement en fonction de la concentration. Par contre, DE DONDER, identifiant la chaleur non compensée de CLAUSIUS avec l'affinité et en vertu du théorème connu

$$dA = Tds - dQ_1 \gtrless 0$$

(dA = chaleur non compensée ou affinité dépensée par le système, dQ = chaleur reçue par lui, T = température absolue, S = entropie) il établit, en prenant comme variable indépendante le temps, que $A = f(t)$ est pour chaque transformation, une fonction croissante ou constante. Prenant ensuite une variable auxiliaire (qu'il ne précise pas, mais qui est nulle au début de la réaction chimique effectuée dans une transformation irréversible d'un système monophasique), il définit l'affinité spécifique [1] du système à l'instant considéré, par l'égalité :

$$\mathcal{A} = \frac{dA}{d\xi}.$$

Comme je l'ai établi dans une autre occasion, en me proposant de donner une signification physique à l'intégrale de l'équation logarithmique trouvée et d'étudier l'action des forces dans les différents états d'évolution du système, j'ai eu l'idée de généraliser les notions d'impulsion et de puissance de la mécanique classique, en les appliquant aux phénomènes qu'étudie la dynamique énergétique et en particulier la dynamique chimique. Je déduisais alors [2] qu'il était possible de déterminer les variations de l'énergie libre ou utilisable d'un système chimique en un temps donné, connaissant la relation $x = f(t)$, et je faisais observer que le polynôme $P_{(x)}^{n-1}$ était en rapport avec la force chimique et que l'intégrale $\int P_x^{n-1} dt$ de cette expression logarithmique avait une certaine ressemblance avec ce que l'on pourrait nommer impulsion chimique (ou fonction complexe de la force chimique et du temps).

[1] Th. de DONDER, Affinité. Section de Chimie mathématique, *C. R.*, 1925, 1er Semestre, t. 18, n° 18, p. 1334. — *Bull. Acad. Belg*, 5e série, 8, 1922, p. 197 à 205 et 6, 1920, p. 315 à 328.

[2] Sobre algunos problemas de cinética química. *An. de la Soc. Quim. Argentina*, Marzo 15, 1914, p. 29.

Par analogie, nous pouvons dire que l'action de l'affinité ou l'action de la force chimique pendant un certain temps, quand elle est constante, c'est-à-dire sa quantité d'action, est égale au produit de l'action par le temps écoulé.

Je représenterai l'impulsion chimique élémentaire ou l'impulsion de l'affinité pendant le temps infiniment petit dl par le produit $A dl$, et l'impulsion chimique ou impulsion e la même force dans l'intervalle (l', et l''), par l'intégrale $\int_{l'}^{l''} A dl$.

L'unité d'impulsion chimique serait l'impulsion rapportée à l'unité d'affinité dans l'unité de temps.

En quelque sorte, nous pouvons parler d'une vitesse « d'impulsion chimique » qui serait égale à l'affinité de chaque instant.

L'aire comprise entre la courbe (A,l) et deux valeurs de l'abscisse (l) donne la valeur numérique de l'impulsion de la force chimique pendant le temps $l'l''$, car il représente l'intégrale

$$J_l = \int_{l'}^{l''} [A' - RT \int_{l'}^{l''} P_{(x)}^{-1} dl] dl \tag{9}$$

qui, dans le cas particulier des monomoléculaires, se transformerait en

$$J_l = \int_{l'}^{l''} [A' - RTK l] dl = A' - RTK \frac{l^2}{2} \tag{10}$$

tant il est vrai que nous puissions parler ici d'impulsion chimique, étant donné qu'il devient difficile d'admettre l'intervention de forces chimiques dans ce cas qui en général comprend des dissociations et des transformations isomériques.

La chute élémentaire de potentiel chimique ou affinité, pour une variation dl peut être considérée comme une vitesse généralisée à paramètres énergétiques ou une « vitesse d'affinité ».

On peut en dire autant des variations élémentaires isothermes de travail chimique.

J'appellerai « puissance chimique » [1] le travail chimique développé dans l'unité de temps, lorsqu'il est constant, et puissance chimique instantanée la dérivée du travail chimique par rapport au temps

[1] Malgré la difficulté très grande de reconnaître et quelquefois l'impossibilité de distinguer un travail chimique d'une action moléculaire d'ordre physique, je crois qu'il est utile de travailler avec la notation $\bar{\sigma}_v$ pour exprimer le *travail chimique* mesuré par la variation de l'énergie utilisable dans une *réaction chimique*.

$\frac{d\psi}{dt}$ s'il s'agit d'un travail qui varie de grandeur à chaque époque de l'évolution du système.

Comme le travail chimique à chaque instant est fonction de la concentration, et celle-ci à son tour fonction du temps, la puissance chimique instantanée aura pour expression :

$$\left(\frac{d\bar{\mathcal{C}}_q}{dt}\right)_t = \left(\frac{d\bar{\mathcal{C}}_q}{dx}\right)_t \left(\frac{dx}{dt}\right)_t = (\mathrm{A})_t (v)_t \tag{11}$$

c'est-à-dire le produit de l'affinité chimique par la vitesse de réaction les deux prises à la même époque.

En un point quelconque de la courbe du travail chimique en fonction du temps, pour une température constante, on aura par le coefficient angulaire la valeur de la puissance chimique, dont l'expression analytique sera pour les réactions d'ordre n :

$$\left(\frac{d\bar{\mathcal{C}}_q}{dt}\right)_{t''} = [(\mathrm{A})_{t'} - \mathrm{K}\int_{t'}^{t''} \mathrm{P}_{(x)}^{n-1} dt](v)_{t''} \tag{12}$$

dans laquelle l'expression entre crochets correspond à l'affinité de l'instant t'' en fonction de l'affinité initiale (où instant t'), de la constante de vitesse, et de la concentration et du temps (polynôme $\mathrm{P}_{(x)}^{n-1}$).

Après avoir défini en général les paramètres d'évolution ainsi que les tentatives pour les rapporter à l'affinité et à la vitesse de transformation, il reste encore le principal à faire, c'est-à-dire, délimiter et préciser de la façon la plus concrète possible, le problème si difficile de la comparaison et classification des systèmes physico-chimiques en évolution.

En nous plaçant dans le cas des relations déjà établies et sans tenir compte des inerties ou résistances chimiques, la question se simplifie assez.

Dans ce but j'ai proposé dans une autre occasion ce que je nommais diagramme énergétique dynamique des systèmes en évolution, en remplacement du diagramme chimique isothermique ébauché antérieurement, de nature plus restreinte et moins précise. Dans ce système-là, ordonnées $(\psi)_t$ et $\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_t$, abscisse temps), les points figuratifs représentent l'état d'évolution du système dans les époques correspondantes. La surface ou aire caractéristique, donnerait la mesure de l'impulsion de l'affinité pendant le temps t et la tangente à la courbe des travaux d'affinité (caractéristique

aussi de chaque système) exprimerait la valeur numérique de la puissance chimique instantanée à l'époque considérée.

Utilisant comme troisième axe la température, on aura pour chaque système une surface caractéristique, dont l'intersection avec les plans perpendiculaires aux trois axes ψ ou $\frac{d\psi}{dx}$, T et t détermineront respectivement les systèmes de lignes suivantes : les isodynamiques ou isoénergétiques, les *isothermiques* et les *isochrones*. Si l'on fixe la température (isothermes), comme l'affinité varie d'une époque à l'autre (affinité de chaque instant), il est nécessaire de fixer aussi le temps (isochrones) afin de déterminer la valeur énergétique-dynamique du système par rapport à un autre qui peut être choisi comme unité. Si les deux systèmes sont isodynamiques (ou mieux, iso-énergético-dynamiques), on aura des temps correspondants pour les isothermes et des températures correspondantes pour les isochrones.

Il est clair que si l'on voulait calculer la valeur réelle de l'affinité, de l' « impulsion chimique » et de la « puissance chimique », avec les données relatives à la vitesse de réaction, il faudrait rechercher d'abord le rapport exact entre celle-ci et les « résistances chimiques « (ou mieux, inerties chimiques), rapport qui, comme on le sait, n'a pas pu être établi encore. Mais ceci ne veut pas dire, à mon avis, que le diagramme en question n'offre pas l'avantage de présenter dans son ensemble l'évolution des systèmes physico-chimiques et, par conséquent, de faciliter la comparaison des travaux et des forces qui interviennent à chaque instant, la classification dynamique et énergétique des transformations, et peut-être l'étude du mode d'action et la mesure de ces inerties ou résistances.

Dans ce système on peut faciliter la mesure relative de l'action d'un catalyseur, par la variation des puissances chimiques ou de vitesse d'affinité, en prenant comme terme de comparaison la même transformation mais sans catalyseur. En chaque cas on pourrait avoir une mesure de l'inertie chimique ou résistance chimique, surmontée par le catalyseur considéré.

Pour comparer dynamiquement un système avec un autre, on peut utiliser avec profit les relations entre les énergies critiques relatives et les températures correspondantes aux isocinétiques ou isochrones.

En prenant comme point de départ l'équation de VANT'HOFF-ARRHENIUS, en intégrant et en faisant l'égalité des valeurs $l_n k_1$ et $l_n k_2$,

de deux systèmes d'énergies critiques E_1 et E_2 à des températures correspondantes on démontre (1) (en admettant les relations :

$$E_1 = (E_0)_1 + \alpha_1 T_1 + \beta_1 T_1^2 + \cdots \quad \text{et} \quad E_2 = (E_0)_2 + \alpha_2 T_2 + \beta_2 T_2^2 + \cdots$$

dans lesquelles α_1 et β_1, α_2 et β_2 sont fort petites relativement à $(E_0)_1$ et $(E_0)_2$ que :

$$\frac{E_1}{T_1} = \frac{E_2}{T_2}. \tag{13}$$

C'est-à-dire que les énergies critiques relatives des transformations physico-chimiques sont proportionnelles aux températures auxquelles elles sont isocinétiques.

Dans le tableau suivant je résume les résultats des calculs relatifs des transformations dont la valeur des énergies critiques et des

	E_1	E_2	E_3	E_4	$\frac{E_1}{T}$	$\frac{F_2}{T}$	T
$2N_2O$	55 000	58 500	55 222	55 347	57,53	61,19	956
$2HI$.....	43 900	44 000	—	—	57,76	57,89	760
$2Cl_2O$.....	22 000	21 000	22 181	22 230	57,29	54,68	384

températures correspondants à la même vitesse de réaction ont été déterminées (2) : E_1 = énergie critique en petites calories calculée par l'expression

$$\frac{\text{n° de chocs efficaces}}{\text{n° total de chocs}} = e^{-\frac{E}{RT}};$$

E_2 = énergie critique relative obtenue directement : E_3 = énergie critique relative calculée par la relation (13) en fonction de l'énergie critique relative E_1 de HI et des températures correspondant au système donné (N_2O et Cl_2O) et à celui pris comme terme de comparaison (HI) ; F_4 = celles calculées avec le même système de comparaison, mais en fonction de E_2 ; T = température absolue

(1) Comme l'a fait Urbain pour l'isochore d'équilibre : Communication sur un système de Chimie comparée fait à la *Société de Chimie Physique* et *Journal de Chimie-Physique* avec Seal en 1911 : *Sur les systèmes monovariants qui admettent une phase gazeuse.*

(2) Hinshelwood, *The Kineties of Chemical change in gaseous systems* p. 92, 1926.

à laquelle les diverses transformations sont isocinétiques : (0.0914 mol. (22 l.). minute).

Comme on peut le voir la constance de la relation $\frac{E}{T}$ est grande, quand on prend comme base les valeurs de E calculées par la théorie cinétique (valeur moyenne égale à 57,53 petites calories par degré quand la vitesse des divers systèmes est 0,0914 mol. (22 l.). min. tandis que la relation varie entre 61.19 et 54.68 si l'on adopte les valeurs de la méthode directe. Cependant dans ce dernier cas la moyenne est égale à 57.90, c'est-à-dire, une valeur presqu'égale à la précédente. Comme les divergences signalées peuvent être attribuées à des erreurs d'expérience dans les systèmes N_2O et Cl_2O plus complexes que le système HI il sera nécessaire de faire des nouvelles recherches.

En ce qui concerne les calculs de l'énergie critique, on arrive à la conclusion, d'accord avec la théorie, que la méthode comparative fondée dans la relation (13) est satisfaisante (tout au moins pour les transformations signalées) et plus rapprochée comme on pouvait prévoir, quand on prend comme référence le système HI, qui donne des valeurs de E_1 et de E_2 presque égales et des valeurs de $\frac{E_1}{T}$ et $\frac{E_2}{T}$ qui concordent avec la valeur moyenne qui vérifie la relation (13).

Etant donné la grande simplification de cette méthode comparative de calcul de l'énergie critique relative qui n'exige que la mesure de la constante de vitesse k à une seule température et un système de référence une fois pour toute établi rigoureusement, il serait d'un grand intérêt à étudier un grand nombre des transformations pour généraliser ces résultats et pour chercher le meilleur système de référence.

Etant donné que le point de vue atomistique offre pour le moment des grandes difficultés, je mets à seul titre d'essai l'hypothèse de la modification des orbites électroniques par l'influence des champs atomiques ou moléculaires des corps en réaction chimique donnant lieu à des état métastables de pre-combinaison, révélables par la spectroscopie. J'admets aussi la possibilité de mesurer la valeur de l'action de l'affinité à chaque instant dans ces systèmes atomiques, ce qui peut permettre d'établir la comparaison dynamique aussi par voie atomistique et la mesure des résistances ou inerties chimiques qui s'opposent à l'évolution des systèmes physico-chimiques.

Sous le conseil de M. Langevin, que je remercie vivement, je pense poursuivre la tâche expérimentale signalée dans les différentes parties de ce rapport et en même temps, étendre l'application des nouveaux aspects de la mécanique statistique à la résolution de ces problèmes difficiles qui ont besoin de se préciser davantage.

RECHERCHES
SUR L'INERTIE CHIMIQUE DES GAZ RARES

PAR M.

Horacio DAMIANOVICH (Buenos-Aires)

RÉSUMÉ. — En faisant passer la décharge électrique (courant alternatif) dans un tube refroidi et muni d'électrodes de platine dans une atmosphère d'hélium à basse pression, pendant plusieurs heures, il se dépose sur les parois des tubes collecteurs un produit de couleur noire en grande masse et brune par transparence. La quantité d'hélium fixé (de 14 à 34 cm^3 par gramme de platine volatilisé selon les expériences), le caractère de la courbe qui représente l'action de la chaleur, la régénération du platine de couleur bleu-gris par transparence, par le chauffage et les propriétés optiques du complexe, montrent que l'hélium est retenu par le platine sous une forme qui n'est pas d'accord avec l'hypothèse d'une action purement mécanique. L'auteur admet que dans la formation du complexe interviennent des actions chimiques et poursuit ses recherches dans le but de voir s'il s'agit de combinaisons chimiques d'adsorption ou des mélanges de celles-ci avec des combinaisons chimiques du type ordinaire ou complexe et de l'excès du métal régénéré par la chaleur.

I. — ACTION DE L'HÉLIUM SUR LE PLATINE

INTRODUCTION

Les études théoriques exposées dans la première partie m'ont conduit à la conclusion que, moyennant ce que nous appelons « variables ou paramètres d'évolution » (« impulsion chimique »,

« puissance chimique », « vitesse d'affinité, etc.), il serait peut-être possible d'établir une comparaison dynamique des systèmes physico-chimiques et de trouver une mesure de l'inertie chimique. Pour cela, et désirant aborder une partie de la longue série de recherches expérimentales systématiques nécessaires, je commençai à chercher des systèmes de structure chimique aussi simple que possible, afin d'éviter la complication qu'amènerait la comparaison et l'étude de l'inertie chimique de la molécule ou des associations moléculaires dans le cas des systèmes complexes. Je parvins ainsi à fixer mon attention sur le problème de l'inertie chimique des gaz monoatomiques et en particulier des gaz rares ou « inertes », comme on les appelle en général. Au cas où l'activation chimique des éléments serait possible, on aurait peut-être un moyen approprié pour comparer les vitesses, les chaleurs de réaction et les affinités mises en jeu dans la formation des molécules les plus simples, et, par conséquent, pour trouver les valeurs des « forces chimiques », du travail des forces chimiques dans l'unité de temps et du degré d'inertie chimique de ces éléments relativement à un élément ou système actif choisi comme unité, c'est-à-dire la possibilité d'arriver à une dynamique chimique comparée des systèmes atomiques

Après avoir examiné le problème de l'inertie chimique des gaz rares, j'arrivai à la conclusion de la possibilité de combinaisons exothermiques de l'helium condensant les produits formés (la plus grande partie d'eux probablement instables) à basses températures, après activation par certains agents, tels que la décharge électrique à basses pressions, effluves, chocs électroniques, lumière ultra-violette, catalyseurs, etc. En même temps que j'organisais les installations nécessaires dans le Laboratorio de Fisico-Quimica de la Facultad de Ciencias Exactas, Fisicas y Naturales (Universitad de Buenos-Aires), je présentais en mai 1925 une note préliminaire à l'Asociación Química Argentina (séance du 12 juin de même année) dans laquelle je faisais remarquer l'insuffisance de la théorie électronique de la valence nulle et la nécessité de soumettre à une nouvelle revision théorique et expérimentale cet important problème (1).

Ma première idée fut de commencer par l'étude de l'action de la série des gaz rares sur les halogènes en conditions appropriées

(1) *Anales de la Asociación Química Argentina*, 1925, XIII, nº 67, p. 243. — Inercia Química de los gases raros. Estado actual del problema. Conferencia en la Asociación Química Argentina (Octubre 1926). *An. de la Asoc. Quim. Arg.*, XIV, nº 76 y sig.

d'activation (effluves et décharges à différentes pressions et à basses températures, avec catalyseur et sans catalyseur) ; mais en raison de certaines difficultés que j'essaierai d'aplanir plus tard, je dus avoir recours aux métaux comme le platine, dont la désintégration dans les tubes de décharge, observée il y a quelque temps (évaporation cathodique de Crookes) facilite l'action de ces gaz.

ACTION DE L'HELIUM SUR LE PLATINE

En ce qui concerne l'action de l'hélium sur le platine, il existe bien peu de déterminations, et seulement d'ordre qualitatif.

W. Ramsay et J. N. Collie (1) essayèrent de combiner l'hélium avec le platine à chaud, et obtinrent des résultats négatifs. Après, Travers (2), dans le but de soumettre au contrôle expérimental l'hypothèse de Runge et Paschen sur l'existence de deux constituants de l'hélium, soumet ces gaz à la décharge à pression de 3 millimètres avec électrodes de platine, et il constate l'absorption supposée pour la première fois par Normand Lokyer (3) en examinant le spectre de ce gaz. En outre, incidemment, il décrit l'aspect du platine, ainsi déposé, qui est noir et non métallique dans son apparence, mais qui, une fois chauffé, reprend l'aspect du platine ordinaire, phénomène analogue à celui observé avec le noir de platine. L'auteur fait la réserve qu'il emploie le terme absorption dans son sens général, sans qu'il soit possible d'assurer s'il s'agit d'une simple occlusion, ou non. Dans un autre travail, avec Ramsay (4) du fait que l'hélium ne passe pas à travers le platine, le palladium et le fer chauffés, il en conclut qu'en de tels cas, il ne se produit pas des combinaisons chimiques.

Gmelin-Kraut et Friedheim (5), en commentant dans leur ouvrage les expériences de Friedlander et Kayser qui croient avoir combiné le platine avec l'hélium et l'argon sous l'action de décharges électriques), affirment que dans ce cas il s'agit d'une absorption, le gaz absorbé se dégageant par chauffage. Dans une autre occasion nous avons vu que cette conclusion catégorique est inacceptable, car il n'existait pas d'expériences décisives à ce sujet, et Travers

(1) Ramsay et Collie, *Chem. News*, **73**, 259 , C. B., 1896. II, 147
(2) Travers, *Proc. Roy. Soc.*, V, **60**, 449 (1897).
(3) Normand Lokyer, *Proc. Roy. Soc.*, V, **58**, 193 (1895).
(4) Ramsay et Travers, *Proc. Roy. Soc.*, V, **21**, A, 267 (1897).
(5) T. V, III, *Platine*, p. 263.

lui-même, cité par eux, ne se prononce en aucun sens en décrivant ce phénomène.

Enfin, RAMSAY [1], après avoir affirmé que la quantité d'hélium absorbée par le platine est extrêmement petite et que le gaz se dégage sans modification lorsqu'on chauffe le produit, émet le doute qu'il s'agisse d'une combinaison.

On voit donc par tout ce qui a été exposé que jusqu'à présent il n'a pas été fait un examen soigné de l'action de l'hélium sur le platine, à tel point que l'on ne peut rien affirmer relativement aux proportions dans lesquelles s'unissent les deux éléments, ni à la nature des produits formés, ni aux conditions les plus favorables pour produire le phénomène.

Dispositif employé

Dans la première série d'expériences, j'ai utilisé (fig. 1) un petit tube de décharge [2] aux deux extrémités duquel on adap-

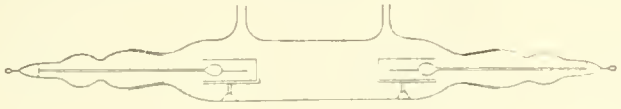


Fig. 1.

tait, parfaitement ajustés, deux bouchons à l'émeri pourvus d'électrodes de platine protégées avec du verre rubis, de façon à laisser à découvert seulement les parties qui restaient introduites dans les petits tubes collecteurs [3], fermés à une extrémité et placés sur deux supports en verre soudés à l'intérieur du tube. Celui-ci était rempli avec de l'hélium spectroscopiquement pur (par le procédé de charbon de coco et air liquide) à la pression requise (mesurée avec l'appareil de Mc Leod), après dessiccation et vide préalables, élimination de gaz des électrodes, avec pompes Gaede et de diffusion jusqu'à un millième de millimètre pendant 24 et 48 heures. Pendant que l'on mettait en action la bobine de 1,5 centimètres d'étincelle (4 à 14 heures),

(1) W. RAMSAY, *Les gaz de l'atmosphère. Histoire de leur découverte.* Trad. de l'anglais par G. Charpy, 1898, p. 155.

(2) Ce dispositif et les autres usées ont été faits par la technique de la Facultad, M. J. Clovassa dont sa grande habilité est très recommendable.

(3) Semblables à ceux de Boumer.

(4) Je remercie aux Directeurs de l'usine des gaz comprimés « La Oxigena » (Buenos-Aires), pour avoir mis à ma disposition tout l'hel um et l'air liquide nécessaires.

le tube de décharge était refroidi par un courant continu d'eau, dont la température a varié entre 18 et 24 degrés. Le dépôt dans les petits tubes devenait visible au bout de 10 minutes et la pression, après une légère augmentation descendait graduellement jusqu'à une limite où la décharge ne passait pas. Pendant l'expérience et vers la fin on examinait spectroscopiquement la pureté de l'hélium dans le tube de décharge et dans le tube d'observation. Les spectrogrammes successifs montrèrent seulement les lignes de l'hélium dans les expériences sélectionnées. Les différences des pesées des petits tubes et tampons, ainsi que la détermination du volume absorbé se faisaient avec des erreurs qui ne dépassaient pas 5 %.

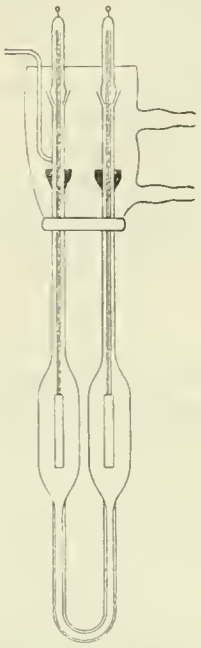


Fig. 2.

Dans la seconde série on employa un tube de décharge en quartz en forme d'U avec deux bulbes (fig. 2), qui servait à obtenir les spectrogrammes. Deux fils de nickrom soudés aux extrémités en verre supportent les électrodes en platine démontables et sont protégés par tubes capillaires en quartz. Après chaque expérience on retire la tige et les électrodes jointes au reste par des rodages à l'émeri. Cet appareil fut utilisé pour étudier l'effet de la température sur le complexe formé. Pour obtenir des dépôts sur disques de quartz ou sur des lames de verre on a employé un autre tube semblable au premier, mais avec un diamètre plus grand.

Résultats

1. Avec le premier dispositif l'absorption commença à se faire remarquer entre 10 et 50 minutes (suivant les conditions de l'expérience) avec dépôt du produit formé, en variant la diminution de pression entre 0,23 mm. et 0,63 mm. Avec le deuxième dispositif (décharge de 8.000 volts pendant 30 minutes à 1 heure) l'absorption est arrivée jusqu'à 2 millimètres.

2. Les quantités de produits déposés qui sont sensiblement égales aux pertes de poids des électrodes de platine, ont oscillé entre 0,00365 gr. et 0,0059 gr. en employant le premier dispositif et environ de 0 0150 gr. avec le deuxième dispositif.

3. Le volume d'hélium absorbé par gramme de platine déposé a oscillé dans le premier cas entre 14 et 34 cm³, pour des pressions comprises entre 0,78 à 0,55 mm. et 3,5 à 2,9 mm. La relation $\frac{\text{He absorbé}}{\text{Pt déposé}}$, tend asymptotiquement vers une limite lorsque la température intérieure diminue par augmentation de pression (fig. 3). Cette relation dépend en plus du voltage et de l'intensité

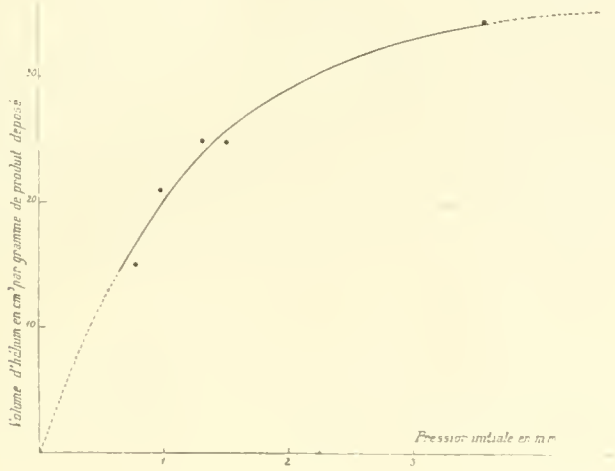


Fig. 3.

du courant, de la température des électrodes et de celle des parois où se condensent les produits. Étant donné que le produit se décompose déjà à 30-40° d'une manière appréciable, je me propose de diminuer la température de la décharge pour augmenter la relation $\frac{\text{He}}{\text{Pt}}$.

4. Le produit est de couleur brun foncé par transparence en lames extrêmement minces et il se décompose sensiblement dans le vide par la chaleur en laissant un miroir métallique de platine ordinaire de couleur bleu-gris par transparence. Il se désagrège facilement en se séparant en petites écailles (quand le dépôt est abondant) du verre sur lequel il se dépose et laisse une tache noire sur le papier.

5. Les courbes qui donnent le volume d'hélium dégagé jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement de ce gaz ou que ce dégagement soit très faible et la relation $\frac{\Delta V}{\Delta T}$ en fonction de la température, correspondant au dépôt obtenu avec l'appareil de quartz (8.000 volts de

décharge avec courant alterné et absorption de 270 mm³ en 70 min.) montrent une inflexion et un maximum très distinct respectivement à 110° et un caractère général très semblable à celui des courbes de

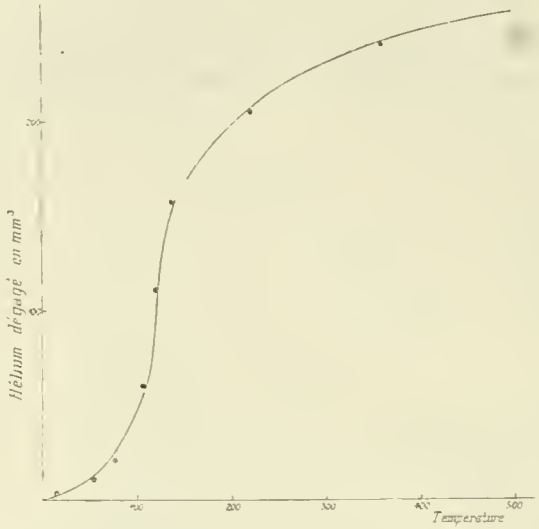


Fig. 4.

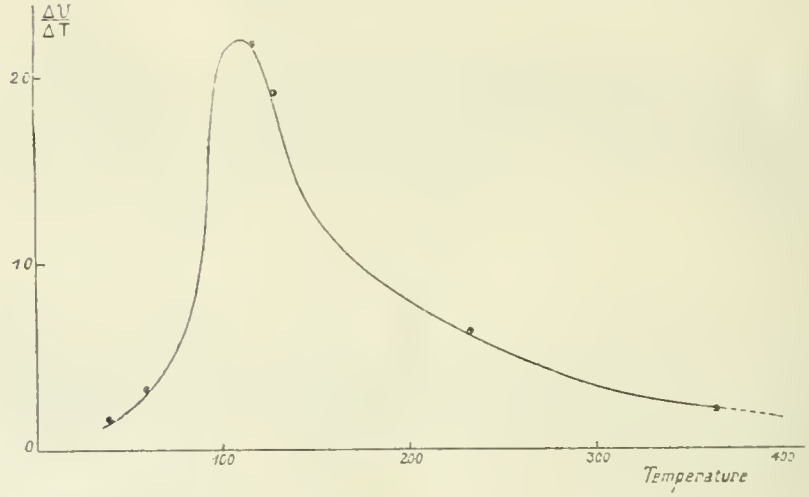


Fig. 5.

décomposition des systèmes hétérogènes et à celles que représentent l'élimination de l'hélium de certains minéraux (monazite et thorianite) par l'action de la chaleur (fig. 4 et 5). La quantité d'hélium

éliminé dans le vide à 16 degrés et à 46 degrés fut seulement de 2.5 mm³ et 12 mm³ et celle éliminée jusqu'à 360 degrés fut de 250 mm³. Dans une expérience témoin on a déterminé la quantité d'hélium diffusée au-dessus de 180 degrés. Les courbes ont été tracées avec 15 % d'erreur. Chaque expérience complète a été faite pendant six jours, au bout desquels on n'a plus observé que les lignes de l'hélium avec très faibles lignes de H, Ne, et CO. Entre le Mc Leod et le tube de décharge, on a mis un tube immergé toujours dans l'air liquide pour éviter l'influence des vapeurs de mercure. L'absorption fut assez rapide dans l'appareil de quartz puisqu'elle est arrivée en moyenne à 5 mm³ par minute en dépassant quelquefois 15 mm³ par minute. Au contraire, la décomposition fut très lente, comme le démontre l'isotherme à 82 degrés, la quantité d'hélium recueillie n'étant que de 60 mm³ après 85 heures de calefaction continue (fig. 6) (1).

Fig. 6.

6. Les examens des lames minces déposées, faits avec de la microphotographie ultraviolette et avec le spectrophotomètre

(1) J'ai le plaisir de faire mention spéciale de la si utile et soignée collaboration du Dr Federico Parodi qui a commencé déjà sa thèse relative à l'action de l'hélium sur le cuivre et ses alliages. J'ai été aidé aussi par le Dr Marcelo Dellepiane qui à son tour fait sa thèse sur l'action de l'hélium sur le fer et l'aluminium.

montrent des différences très nettes avec le platine qui provient de la destruction du complexe par la chaleur. L'élasticité des électrodes de platine après l'action de l'hélium diminue beaucoup et la structure révélée par la microscopie métallographique est différente de la primitive. On observe aussi, quand la décharge et la température des électrodes n'ont pas été trop grandes, que le dépôt prend une forme irrégulière avec des stries et ramifications. Comme on n'a trouvé aucune hétérogenéité microscopique dans le dépôt, on fait actuellement des examens ultramicroscopiques.

7. En résumé, le produit obtenu par l'action de l'hélium sur le platine sous l'influence d'une décharge électrique modérée à basse pression. a des propriétés nettement distinctes de celles du métal mentionné, et il retient de l'hélium sous forme assez stable et abondante, probablement à l'état de combinaison, d'adsorption ou de mélanges de celles-ci avec des combinaisons définies, et excès du métal résultant de la décomposition du complexe.

Laboratorio de Físico-Química.
Facultad de Ciencias Exactas, Fisicas y Naturales.
Buenos-Aires.

IONS OU MOLÉCULES EN SOLUTION CONCENTRÉE. UN PROCÉDÉ D'ÉTUDE BASÉ SUR LA MESURE DU POUVOIR ROTATOIRE

PAR M

E. Darmois (Paris)

Résumé. — La théorie de Debye et Hückel explique bien actuellement les propriétés des solutions étendues d'électrolytes forts (conductibilité, propriétés osmotiques et électromotrices). L'étude des solutions concentrées est beaucoup moins avancée et on admet volontiers, d'après Bjerrum, que l'ionisation est complète, mais qu'une certaine association est possible ; outre les ions libres, on trouverait donc en solution concentrée des associations intermédiaires entre l'ion libre de Debye-Hückel et la molécule non dissociée de la théorie d'Arrhénius. L'étude des variations du pouvoir rotatoire de certains ions, comme l'ion des tartrates neutres, en présence de quantités croissantes d'électrolytes forts inactifs sur la lumière polarisée, fournit des renseignements sur la nature probable des particules présentes en solution concentrée. Les expériences citées seraient plutôt d'accord jusqu'ici pour les tartrates alcalins, avec une modification plus profonde que celle postulée par Bjerrum ; dans le cas des tartrates des autres métaux, on rencontre des modifications nettement chimiques.

Introduction

La théorie des électrolytes forts, sous la forme que lui ont donnée Debye et Hückel, semble expliquer actuellement les propriétés des solutions de ces électrolytes, au moins en solution étendue. Les différentes méthodes de détermination du coefficient d'activité donnent

des résultats comparables et la théorie permet le calcul de ce coefficient ; elle fournit la loi limite $\log f = -k\sqrt{\mu}$ où f est le coefficient d'activité et μ la force ionique de la solution. Toutefois dès que μ dépasse 0,01 environ, la loi limite ne s'applique plus et il faut envisager une extension de la théorie. Cette extension a été cherchée dans différentes voies ; d'abord la considération des dimensions des ions permet de prolonger un peu la concordance entre la théorie et l'expérience. D'un autre côté, Hückel a essayé d'expliquer les propriétés des solutions concentrées en admettant que la constante diélectrique de la solution diminue quand la concentration augmente ; cette nouvelle hypothèse donne bien des courbes d'activité semblables à celles de l'expérience, mais d'une façon générale, la variation supposée de la C. D. est très inférieure à la variation expérimentale (Walden) et d'autre part l'hypothèse conduit dans certains cas à des valeurs absurdes de la C. D. Bjerrum a proposé successivement deux moyens d'explication : 1° On admet que les ions sont hydratés (1) (certains auteurs admettent une hydratation maximum en solution étendue et qui diminue en solution concentrée) ; 2° quand la solution se concentre, les ions primitivement libres peuvent s'associer (2) ; le groupement formé ayant des propriétés plus voisines de celles des ions que la molécule non dissociée de l'ancienne théorie, car la combinaison chimique produit une variation importante des propriétés. Ces associations ressembleraient d'un autre côté à celles des ions dans les cristaux et, d'après Fajans (3), on devrait supposer que les ions ainsi associés se déforment mutuellement grâce à leur champ électrostatique considérable. Ce dernier auteur a publié en particulier des travaux importants sur la réfraction des solutions salines et il explique à l'aide de ces déformations les variations de la réfraction moléculaire avec la concentration. Un autre genre de travaux est dû à von Halban et ses collaborateurs (4) ; on utilise ici l'absorption ultraviolette mesurée par une méthode précise. La méthode a été surtout appliquée aux nitrates et à l'acide nitrique ; en solution dans l'eau, l'absorption moléculaire des nitrates varie avec la concentration, la bande d'absorption se déplace ; on peut reproduire ce déplacement en dissolvant une faible quantité de nitrate dans une solution concentrée d'un sel transparent de même cation.

(1) *Z. anorg. allgem. Chem.*, **109**, 275 (1920) et **129**, 323 (1923).
(2) *Kgl. Danske Videnskab. Medd.*, **7**, 9 (1926).
(3) *Naturwiss*, **11**, 165 (1923).
(4) Voir par exemple *Z. phys. Chemie*, **132**, 401 et 433 (1928)

Les auteurs ont expliqué ces variations par la formation en solution concentrée de groupements nouveaux qui sont peut-être les associations de BJERRUM.

Je me propose de montrer que la mesure de l'activité optique fournit une méthode très semblable à celle de von HALBAN et probablement plus sensible. Cette nouvelle méthode repose sur les variations souvent considérables qu'éprouve le pouvoir rotatoire de certains composés en présence de sels neutres. Sans remonter à des travaux plus anciens, le premier travail d'ensemble qui envisage en même temps une explication des effets observés est celui de R. de Mallemann sur l'acide tartrique [1].

Dextrogyre dans l'eau pure, cet acide peut devenir très lévogyre dans les solutions de sels comme $CaCl_2$ ou $CaBr_2$. La comparaison des dispersions rotatoires permet, grâce à l'emploi d'un graphique que j'ai indiqué autrefois [2], de conclure que dans les solutions concentrées de sels neutres l'acide tartrique serait présent probablement sous deux formes. Les observations de de Mallemann peuvent se généraliser pour les composés analogues à l'acide tartrique (acides malique, lactique, etc.) et les complexes provenant des combinaisons de ces acides avec les corps tels que MoO_3. Des variations de pouvoir rotatoire ont également été trouvées par Mlle LIQUIER pour l'asparagine et son sel de Na dans les solutions de sels [3]. Il s'agit donc d'un phénomène très général, qui peut affecter également la cinétique des réactions où figurent les corps actifs. J'ai montré assez récemment [4] que, dans le cas de l'acide tartrique, l'explication de la variation de $[\alpha]$ était assez complexe ; il s'agit d'un électrolyte faible qui se dissocie en solution d'une façon variable. L'explication devait être plus simple pour les tartrates neutres, dont la dissociation, d'après les idées actuelles, doit être pratiquement complète à toute dilution. C'est pourquoi j'ai repris l'étude de ces tartrates, dans un domaine de concentration aussi étendu que possible pour les sels purs et en présence de sels neutres dont la nature et la concentration ont varié. Quelques résultats de cette étude ont déjà paru [4] ; d'autre part un mémoire plus complet est déposé sur cette question depuis avril 1928 [5] ; dans ce mémoire paraîtront de nom-

(1) *J. phys. radium*, 4, 18 (1923).
(2) Thèse, Paris, 1910. *Ann. chim. et phys.*, 22, 247 (1911).
(3) Thèse, Paris, 1927. *Ann. phys.*, 8, 121 (1927).
(4) *Soc. Franç. de Phys.*, 20 janvier 1928.
(5) *Ann. phys.*, juillet-août 1928.

breuses valeurs numériques ; je me borne à en donner ici quelques-unes avec quelques courbes.

1. — Tartrates alcalins. Causes des variations de $[\alpha]$

On admet généralement que les anomalies du pouvoir rotatoire de l'acide tartrique ont disparu dans les tartrates ; les variations avec la concentration et la température sont en effet nettement plus faibles. Exemple : pour le tartrate de potassium, $[\alpha]$ varie de 3 % de 0° à 100° alors qu'il est triplé pour l'acide tartrique. Cependant les variations de $[\alpha]$ avec la concentration sont encore très nettes et on obtient une régularité intéressante en groupant sur un même graphique les courbes donnant la variation de $[\alpha]$ avec la concentration pour les divers tartrates alcalins. Ce sont les courbes de la figure 1 ; elles donnent la variation de $[\alpha]_J$ (J, radiation jaune du mercure) ; $[\alpha]$ est calculé pour l'ion tartrique que nous noterons dans ce qui suit T^{--}($T = C^4H^4O^6$) [1]. On voit que ces courbes forment un faisceau très régulier qui semble diverger d'une certaine région de l'axe des $[\alpha]$ et s'étaler dans l'ordre Li, Na, Am, K, (Rb, Cs). La limite de $[\alpha]$ pour C = O semble la même pour tous les tartrates (environ 42°,5) ; c'est la loi connue d'Oudemans. On la considère généralement comme une conséquence de la théorie d'Arrhénius : en solution étendue, tous les tartrates sont entièrement dissociés et $[\alpha]$ moléculaire est le même pour tous. Avec TRb_2 très soluble, on a pu faire les mesures jusqu'à la concentration 3,5 M. et Rimbach [2] a pu extrapoler $[\alpha]$ pour le corps pur. Si on suppose que c'est celui de la molécule non dissociée, on peut calculer pour chaque dilution la proportion d'ions T^{--} ; on trouve une proportion plus grande que celle donnée par l'expression classique $\delta = \mu/\mu_\infty$. Exemple : C = O, 1 M. δ (p. rot) = 0,982 δ (conduct) = 0,729. Cette divergence est une des raisons qui font supposer que la théorie d'Arrhénius est à modifier. D'après les idées actuelles, il faudrait admettre que $\delta = 1$; il y aurait toujours dissociation totale ; il faut alors une autre explication de la variation de $[\alpha]$.

Si on se reporte à la fig. 1, on voit que deux faits importants s'en dégagent : 1° la divergence des courbes déjà signalée 2° la variation de $[\alpha]$ en sens contraire pour (Li, Na) d'une part et

(1) Sauf pour TRb^2, je n'ai pu utiliser les mesures de la littérature : j'ai préparé TCs^2 qui ne semblait pas avoir été étudié.

(2) *Z. phys. Chemie*, **16**, 671 (1895).

(Am, K, Rb, Cs) d'autre part. Ce dernier fait oblige à admettre que la variation de $[\alpha]$ est en général la somme de deux effets de sens contraire, une augmentation et une diminution. Quelles seraient leurs causes ? Une variation de $[\alpha]$ doit correspondre, soit à une

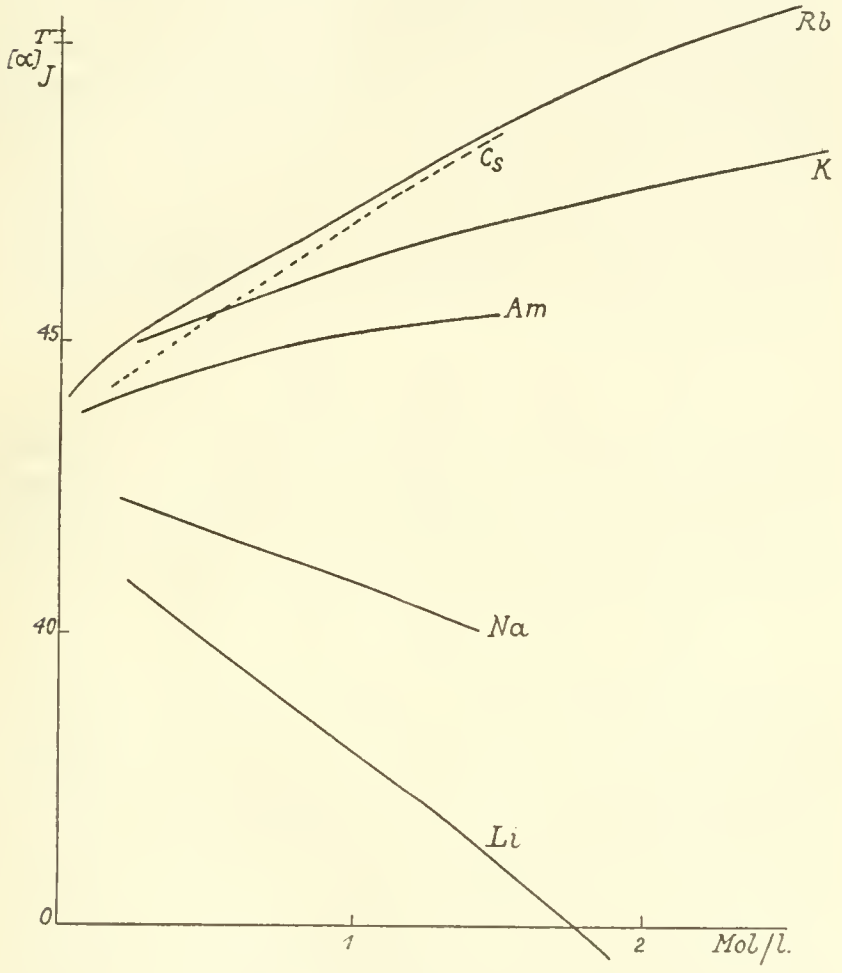


Fig. 1. — Ion T−− dans les tartrates alcalins

modification de nature chimique, soit à un réarrangement des charges électriques de la molécule ; comme hypothèse de travail, j'ai supposé que les deux causes étaient présentes ici, la combinaison étant une hydratation de l'ion T− −, le réarrangement une déformation de cet ion dans le champ du cation qui l'accompagne. En solu-

tion très étendue, les ions T^{--} doivent être hydratés au maximum ; ils ont alors le [$\varkappa$] limite de 42°5 ; au fur et à mesure que la concentration augmente, l'hydratation diminue, surtout en présence du cation qui s'hydrate généralement plus que l'anion ; l'ion déshydraté doit avoir un [$\varkappa$] différent de celui de l'ion hydraté (1). Les ions Li et Na sont certainement les plus hydratés ; c'est en leur présence que la variation correspondante doit être la plus grande. D'un autre côté, l'ion T^{--} est en moyenne beaucoup plus près du cation que des autres ions T^{--}, d'où une action déformante de ce cation ; cette action doit varier avec le champ du cation. Ce champ doit varier lui-même dans la série des alcalins en sens inverse du rayon de l'ion ; or, on ne sait pas au juste dans quel sens celui-ci varie. Si on adopte pour les rayons des ions en solution ceux que l'on déduit de l'étude des cristaux, on aurait pour les ions simples les valeurs suivantes (2)

Li	Na	K	Rb	Cs	
0,72	1,01	1,30	1,50	1,75	Å

Le champ de l'ion devrait décroitre dans l'ordre Li-Cs, il serait maximum pour Li. Mais si on suppose une hydratation des ions, il est probable que cette hydratation change leur rayon ; on sait par exemple que, si on admet la loi de Stokes, les rayons calculés d'après les mobilités électrolytiques ont les valeurs suivantes

Li	Na	K	Rb	Cs	
2,30	1,79	1,22	1,17	1,17	Å

c'est l'ordre inverse du précédent ; cette fois, c'est Li qui a le champ le plus faible. Suivant la série des rayons que l'on adoptera, il faudra admettre que la déformation croit dans un sens ou dans l'autre. Dans le mémoire cité plus haut, j'ai donné quelques raisons en faveur d'une déformation croissante dans l'ordre Li-Cs ; il y en a également de très fortes pour adopter l'ordre inverse. On sait en effet que, dans les sels cristallisés, ceux de Li et Na sont fréquemment hydratés, alors que les sels correspondants de K, Rb, Cs, ne le sont pas ou le sont moins (3) ; l'effet de dèshydratation doit donc être intense pour Li et Na et plus faible pour tous les autres. D'autre part, si l'ordre des rayons était le premier indiqué, il y aurait

(1) Cf. de Mallemann, *Rev. Gén. Sci.*, **38**, 475 (1927).

(2) Wasastjerna, *Soc. Scient. Fenn.*, **38**, 1 (1923).

(3) Dans la série des tartrates, on trouve $TNa^2 + 2H^2O$ et $TK^2 + 1/2\ H^2O$. TLi^2 s'obtient non cristallisé, sa précipitation ressemble assez à celle d'un colloïde .

une grosse différence entre Rb et Cs, ce qui n'est pas, d'après les courbes de la fig. 1, où au contraire l'effet total semble maximum pour Rb. En résumé, on peut admettre que l'effet d'augmentation de $[\alpha]$ est dû à une déformation de l'ion, croissante dans l'ordre Li-Rb et celui de diminution à une déshydratation des ions décroissante dans le même ordre ; l'hypothèse inverse a été développée dans le mémoire cité. Quelle que soit l'hypothèse adoptée, des expériences s'imposent. La variation totale de $[\alpha]$ est en tout cas produite par les cations ; on doit donc la retrouver si on ajoute à un

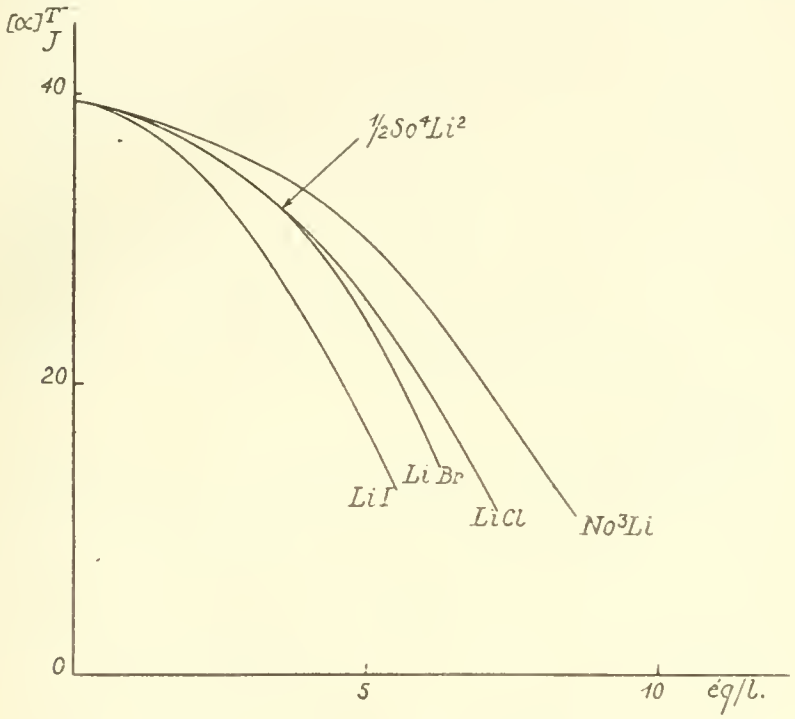


Fig. 2. — $[\alpha]$ de TLi^2 en présence des sels de Li.

tartrate neutre un sel homocationique ; c'est bien en effet ce qui se produit. A une quantité de T K_2 constante, on ajoute des quantités croissantes de sels de K dans un volume donné, la rotation des solutions augmente, donc leur $[\alpha]$. De même la rotation du tartrate de Na diminue quand on lui ajoute un sel de Na, celle de T Li_2 quand on lui ajoute un sel de Li. La diminution est dans ce dernier cas si grande qu'on peut *inverser* $[\alpha]$ en présence d'une quantité suffisante de sel ; c'est ce que montrent les chiffres du tableau sui-

vant où C est la concentration de LiCl en mol. litre, celle de TLi_2 est 3,34 g. dans 100 cm_3.

C	0	1,165	2,91	5,72	8,58	11,44
$[z]_j^{1--}$	39,6	37,1	34,5	21,1	1,25	15,8

Les différents sels de Li donnent tous une diminution de $[z]$; j'ai étudié LiCl, LiBr, LiI, SO^4Li_2, NO^3Li. Les courbes de la fig. 2

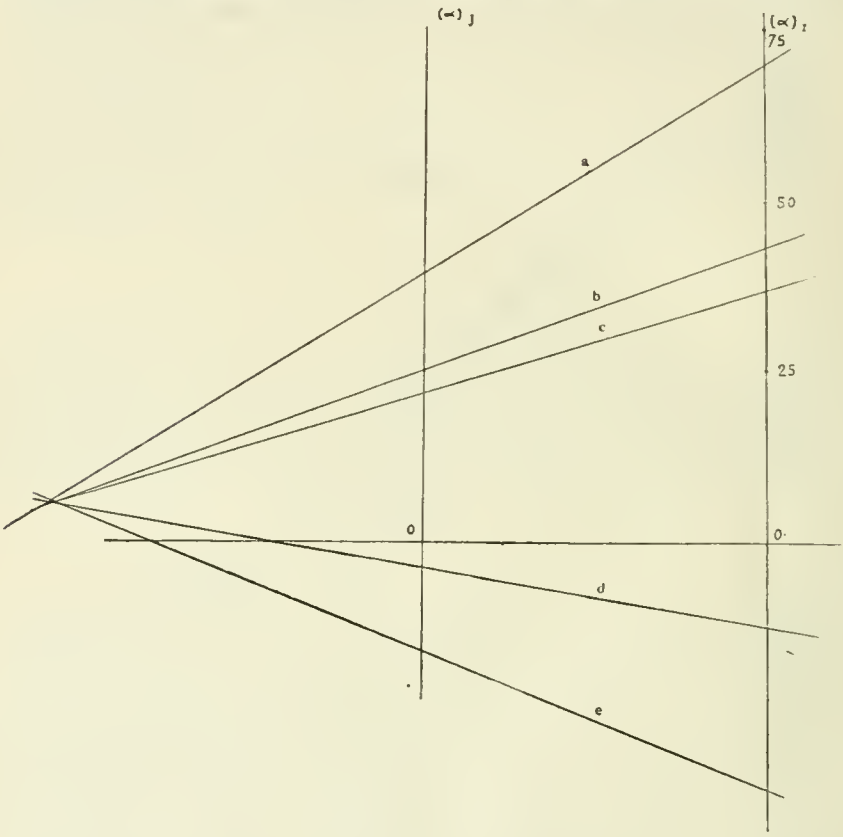


Fig. 3. — Solutions de TLi^2 dans les sels de Li.

donnent les résultats on y voit que la nature du sel est indifférente tant que la concentration ne dépasse pas une certaine valeur ; l'anion du sel n'intervient donc qu'aux fortes concentrations. Ces résultats sont d'accord avec nos hypothèses, l'anion ne devant intervenir que si la proximité des ions est très grande. Si notre explication est exacte, l'effet de déshydratation de l'anion est du même

sens que celui du cation et l'effet de déformation est probablement de sens inverse ; les deux effets seraient donc de même sens pour l'anion. Quand on passe de Cl à I, la figure 2 montre que l'effet augmente notablement ; les difficultés signalées plus haut pour le rayon des ions + se présentent aussi pour les ions — et il n'est pas possible de dire si c'est la déformation ou la déshydratation qui augmente quand on passe de Cl à I. En admettant que la déformation augmente [α], I serait plus dèshydratant que Cl, ce qui est d'accord avec les mesures de transport électrique de l'eau (1).

Les résultats précédents ont été obtenus à l'aide de mesures de [α] pour une seule couleur ; la considération de la dispersion rotatoire donne un renseignement complémentaire. J'ai rappelé plus haut que cette dispersion a donné des résultats intéressants pour l'acide tartrique ; dans le cas du tartrate de Li où la dispersion varie beaucoup, on peut construire le graphique dont il a été fait déjà beaucoup d'applications. On porte sur deux ordonnées différentes les [α] correspondant à deux couleurs différentes, par exemple les radiations jaune et indigo du mercure et on joint deux à deux les points correspondant à une même solution.

La figure 3, donne ce graphique pour les solutions dont la composition et les [α] sont donnés par le tableau suivant :

	$[\alpha]_J^{T--}$	$[\alpha]_I^{T--}$
	—	—
a) TLi_2 C = 3,34 pur.....	39,6	71,0
b) TLi_2 C = 1,745 / LiCl 5,12 M. \	25,3	43,7
c) TLi_2 C = 3,34 / LiI 3,85 M. \	21,6	37,1
d) TLi_2 C = 1,745 / LiBr 7,96 M. \	— 3,76	— 12,2
e) TLi_2 C = 1,745 / LiCl 11,44 M. \	— 15,8	— 35,4

Les droites de ce diagramme se coupent en un même point ; on sait quece résultat signifie que les différentes solutions se comportent comme des mélanges de deux constituants, l'un droit à dispersion moindre, l'autre gauche à dispersion plus forte. Ce résultat est entièrement analogue à celui obtenu par von Halban avec les ni-

(1) H. Remy, *Trans. Faraday Soc.*, **23**, 381 (1927).

trates (1) ; cet auteur admet que le constituant qui apparait en solution concentrée est identique à l'association postulée par Bjerrum. En admettant que, dans la solution la plus concentrée, la proportion de ce constituant est voisine de l'unité, on peut avoir une idée de sa proportion dans une solution quelconque ; les mêmes calculs s'appliqueraient évidemment ici, même dans l'hypothèse où ce 2e constituant serait l'ion déshydraté. Nous reviendrons un peu plus loin sur cette question.

II. — Tartrates des bases organiques

Nous avons vu que le tartrate d'ammonium se plaçait bien parmi les tartrates alcalins ; il est donc probablement un sel fort comme celui de potassium. L'ion NH^4 serait d'autre part plus hydraté que l'ion K, ce qui est d'accord avec sa place dans la figure 1. Nous avons commencé une série de mesures sur des tartrates de bases organiques ; pour éviter les complications dues à l'hydrolyse, il faut s'adresser à des bases au moins aussi fortes que NH^3. Ce travail n'est pas terminé ; j'indiquerai seulement sur un exemple l'intérêt qu'il me semble présenter. La benzylamine $C^6H^5 \cdot CH^2 \cdot NH^2$, plus forte que NH^3, a été étudiée en solution par Bredig (2) ; ses mesures indiquent une conductibilité limite de 34 à 25° pour l'ion $(C^7H^{10}N)^+$. Cette conductibilité est voisine de celle de l'ion Li^+ qui est 39,6 ; le rayon de l'ion $(C^7H^{10}N)^+$ serait donc un peu plus grand que celui de l'ion Li^+ et son action déformante devrait être plus faible. D'un autre côté, on admet généralement que les gros ions organiques ne sont pas hydratés (3) ; l'effet de déshydratation doit donc être très réduit. Le tableau suivant donne les résultats des mesures pour le tartrate neutre pur à diverses concentrations

C (mol. litre)	0,980	0,382	0,191	0,0653
$[x]_j^{--}$	48,6	45,5	44,5	43,8

Contrairement à TLi^2, $[x]$ augmente avec la concentration ; la courbe est nettement au-dessus de celle de TAm^2. L'addition du chlorhydrate de la base produit une augmentation de $[x]$; les deux résultats sont donc bien d'accord avec l'hypothèse d'une déformation qui augmente $[x]$. Ces résultats demanderont à être complétés et étendus.

(1) Le concours des courbes d'absorption en un point remplace celui des droites de notre diagramme.

(2) *Z. phys. Chemie*, **13**, 191 (1894).

(3) *Jahrb. f. Radioakt.* **11**, 419 (1914) et **13**, 271 (1916) G. von Hevesy.

III. — Tartrates alcalino-terreux

Ces sels sont très peu solubles dans l'eau ; mais on peut arriver à

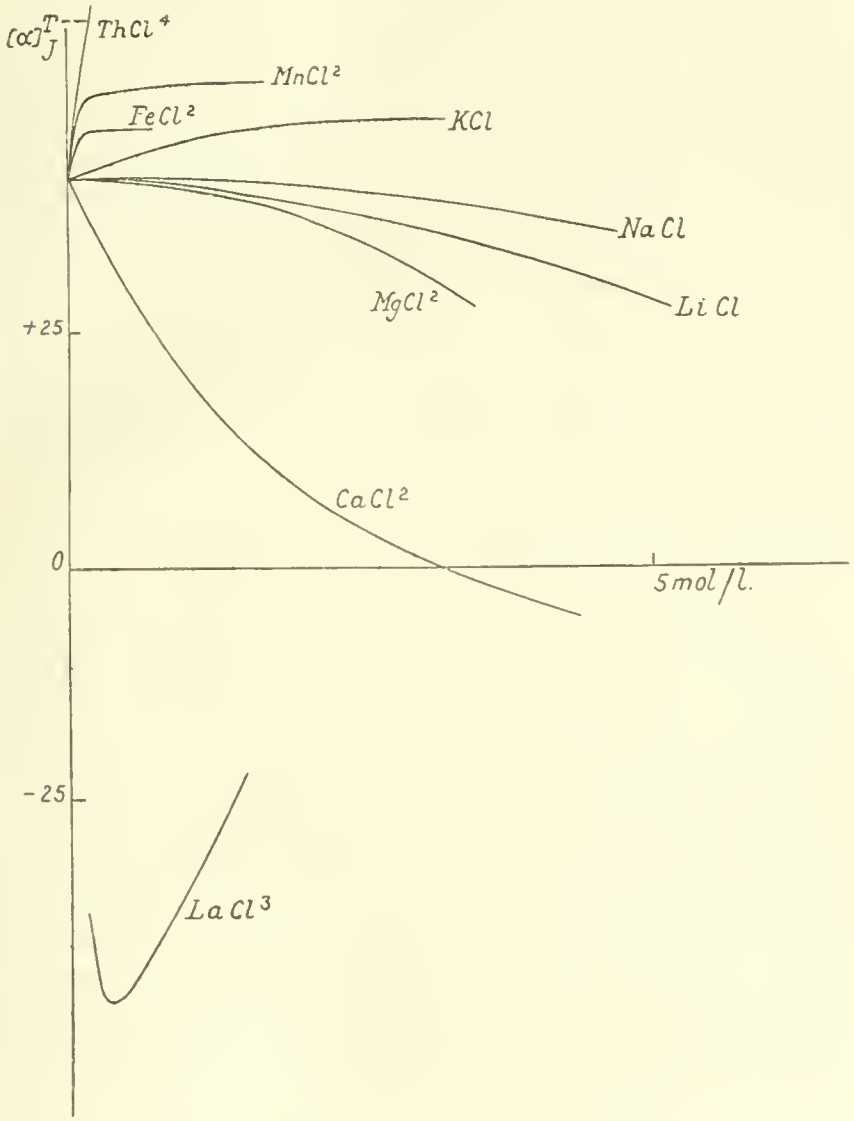


Fig. 4. — (α) de l'ion tartrique dans les chlorures.

dissoudre des quantités très appréciables de tartrate de calcium dans une solution concentrée de chlorure de calcium. J'ai indiqué

récemment (1) les solubilités obtenues dans ces conditions ; dans l'eau pure à 15°, on dissout 0,029 gr. de TCa dans 100 cm^3 ; dans $CaCl^2$ 4,32 M., on dissout 2,14 gr. Les solutions obtenues sont moins actives que celles des tartrates alcalins et $[\alpha]$ diminue quand la concentration du chlorure croit ; $[\alpha]$ devient négatif en solutions concentrées. La dispersion rotatoire varie beaucoup moins que pour TLi^2, on n'a certainement pas affaire au même constituant dans les deux cas. Les mesures de solubilité précédentes permettent de calculer l'activité de TCa dans les solutions de $CaCl^2$; en solution peu concentrée, le coefficient d'activité correspondrait bien à l'ion T^{--}, mais en solution concentrée, la solubilité est beaucoup trop grande pour pouvoir être expliquée ainsi. Il est probable que l'on se trouve en présence d'un ion de valence plus élevée. Ce résultat demande également à être vérifié par d'autres méthodes. Les sels de Sr et Ba donnent des résultats très analogues à ceux de Ca. Les sels de Mg occupent une position intermédiaire entre les alcalins et les alcalino-terreux. (Voir fig. 4). Pour ceux-ci, il y aurait formation de complexes en solution concentrée (2).

IV. — Tartrates des terres rares

L'influence de la valence du cation est très manifeste quand on passe de Na à Ca ; il était alors intéressant d'étudier les tartrates d'ions trivalents. On rencontre les mêmes difficultés que pour TCa ; le tartrate de lanthane est très peu soluble dans l'eau pure ; on peut de même en dissoudre des quantités appréciables dans les solutions concentrées de $LaCl^3$ ou de $La(NO^3)^3$. Les rotations obtenues sont fortement négatives, même pour de faibles additions du sel inactif ; elles passent par un maximum quand la concentration de ce sel croit, ce qui indique très nettement la formation d'un complexe nouveau. Si on continue à admettre un effet de déshydratation, celui-ci ne serait visible que dans les solutions peu concentrées. Dans le mémoire déjà cité, j'ai indiqué une interprétation possible de cette formation d'un complexe en solution concentrée. Les sels de Ce trivalent donnent des résultats semblables à ceux de La ; tous

(1) *Bull. Soc. franc. Phys.* (Section de Nancy), 24 février 1928.

(2) L'influence de l'anion du sel ajouté est beaucoup plus grande que pour les alcalins, le nitrate de Ca donne à proportion moléculaire égale, un effet d'abaissement de (α) beaucoup plus faible que celui de $CaCl^2$, ce qui est d'accord avec l'idée d'une action chimique.

ces résultats appellent un contrôle par la détermination de la grandeur moléculaire des tartrates en solution.

La préparation des tartrates de tous les métaux à étudier est une opération assez longue ; j'ai fait beaucoup de déterminations en ajoutant simplement à une solution de tartrate de sodium des quantités croissantes de sels inactifs, par exemple de $LaCl^3$; la solution ainsi obtenue peut être considérée comme renfermant, à côté des produits intéressants, une petite quantité de NaCl dont l'effet sur la rotation est négligeable. C'est ainsi que j'ai étudié l'influence de $AlCl^3$ sur la rotation de l'ion T−− ; dans ce cas, la formation du nouveau complexe n'est pas instantanée, on peut la suivre au polarimètre.

V. — Autres métaux

Le procédé précédent a été appliqué pour les sels de Mn, Fe, Cu, Zn, Cd, Hg, Th. La figure 4 montre quelques-uns des résultats obtenus ; pour plus de détails, on se reportera au mémoire cité. La formation de complexes est fréquente (Fe, Cu) ; il est certain également que certains des sels ne sont pas forts (Hg). Le thorium donne des rotations positives très élevées ; il sera intéressant de vérifier si l'ion T−− susbsiste dans ces solutions, auquel cas on aurait une confirmation du sens de l'effet de déformation.

VI. — Considérations générales

Les résultats précédents sont d'abord de divers ordres ; nous avons insisté un peu sur les sels alcalins, où la formation de coplexes n'est pas probable et qui nous ont conduits à admettre les principes de notre explication. Pour les autres sels, il faudra des mesures d'une nature différente pour être fixé sur l'état réel des ions en solution, avant d'énoncer des résultats généraux. Toutefois les faits expérimentaux sont déjà assez nombreux pour affirmer que la méthode d'étude proposée est intéressante. Est-elle générale? Les résultats obtenus se rapportent à l'ion T−−, soit −COO. CHOH. CHOH. COO− ; s'ils étaient spéciaux à cet ion, l'intérêt de la méthode serait restreint. Mais ce n'est sûrement pas le cas ; j'ai déjà indiqué la grande généralité des variations de $[\alpha]$ en présence des sels neutres. Un travail vient d'être fait dans mon laboratoire sur les malates alcalins, qui confirme tout-à-fait pour l'ion −COO.

CH^2. CHOH. COO^- les considérations présentées plus haut sur l'action des cations. Les résultats obtenus seront étendus à d'autres ions acides et basiques. Il est d'autre part à peu près certain que les propriétés particulières des ions étudiés ne tiennent pas à ce qu'ils possèdent le pouvoir rotatoire ; d'après les études faites en effet sur les acides tartrique et malique, c'est la proximité de plusieurs groupes OH qui est cause de ces propriétés ; c'est par ces groupes par exemple que se forment les composés complexes de Biot-Gernez dont j'ai fait une étude assez complète [1] ; les groupes OH sont les points sensibles de ces molécules et ce sont eux qui réagissent aux influences extérieures. Le pouvoir rotatoire est ainsi simplement une propriété facile à mesurer des ions étudiés et les résultats obtenus pour l'ion tartrique doivent avoir une certaine généralité.

D'après les résultats de von Halban sur les nitrates et les miens sur les tartrates, il ne semble pas douteux que, dans des cas très nets, il y a formation en solution concentrée d'une nouvelle espèce de molécules. Faut-il admettre qu'il s'agit des ions associés de Bjerrum, de la molécule non dissociée, ou comme je l'envisage plus haut, d'une forme déshydratée de l'ion envisagé ? Von Halban a donné de bonnes raisons pour rejeter, dans le cas des nitrates, la molécule non dissociée (dissemblance nette entre les spectres d'absorption). Il serait évidemment très séduisant d'expliquer les variations si importantes de $[\alpha]$ par les simples actions électrostatiques envisagées par Debye, Hückel, et Bjerrum ; mais, d'après l'ensemble des résultats connus sur les variations de $[\alpha]$, il semble, comme je l'ai déjà indiqué ailleurs [2], que les grosses variations de $[\alpha]$ sont de nature chimique, c'est pourquoi je pencherais plutôt dans le cas des tartrates, pour une action dans le genre d'une déshydratation.

En admettant par exemple que l'ion T^{--} fixe en solution étendue une seule molécule d'eau et que l'ion Li^+ en fixe 12, on peut appliquer la loi d'action de masses à l'équilibre.

$$T^{--} + H^2O \rightleftarrows [T.H^2O]^{--}$$

Nous ne développerons pas ce calcul, qui ne peut être qu'approché ; on ne connait pas en effet les activités de tous les ions présents. Pour l'ion déshydraté, $[\alpha]$ doit être au plus égal à — 15,8 pour la raie J ; en supposant — 17,5 on trouve que la solution 1M. de TLi^2 dans

[1] *Bull. Soc. chim.*, 621, 723, 1515 (1926).
[2] *J. Phys. radium*, 232 (1925).

l'eau pure contiendrait environ 1 /12 d'ion T^{--} et que la proportion de cet ion augmente rapidement avec la concentration.

Quelle que soit l'hypothèse faite sur la nature des particules présentes en solution concentrée, il y aurait intérêt à suivre aussi loin que possible la variation de $[\alpha]$ avec la concentration pour un composé déterminé et à comparer la valeur limite de $[\alpha]$ à celle obtenue pour le cristal. Cette comparaison se heurte à quelques difficultés ; en particulier, la plupart des cristaux actifs sont biréfringents et l'on ne peut mesurer $[\alpha]$ que dans la direction des axes. Nous espérons toutefois donner quelques résultats dans cette voie.

En résumé, l'étude des variations du pouvoir rotatoire de certains ions en présence des sels neutres est capable de donner des renseignements sur l'état de ces ions en solution concentrée ; la méthode proposée demande à être étendue à de nouveaux ions et complétée par des mesures donnant d'une façon indépendante la grandeur moléculaire des ions étudiés.

DISCUSSION

M. Marinesco. — La constante diélectrique d'une solution aqueuse d'électrolyte diminue quand la concentration augmente, mais dans tous les cas étudiés jusqu'ici, on a constaté un passage par un minimum. Il n'y a qu'une seule manière d'expliquer ce phénomène. D'abord, pour des dilutions suffisamment grandes, l'électrolyte introduit est complètement dissocié ; les ions formés condensent et fixent un grand nombre des dipôles-molécules d'eau qui ne peuvent plus suivre les inversions du champ extérieur, ce qui se traduit par la chute de la constante diélectrique. Mais à partir d'une certaine concentration c, l'électrolyte introduit ne se dissocie plus et, puisque les molécules telles que HCl, NaCl, KI, etc., sont à l'état normal des dipôles de grand moment, la constante diélectrique du système augmente et très souvent dépasse celle du solvant pur. Walden, Ulich, Werner, Sommer, Blüh, Hellmann et Zahn, ont montré que HCl, NaCl, KCl, SO_4Cu (des électrolytes forts par excellence dissous dans l'eau, présentent cette particularité. Il semble donc que pour certaines concentrations le sel dissout ne se dissocie plus et que la théorie d'Arrhénius exprime mieux la vérité que les théories des électrolytes forts qui subissent actuellement une crise assez critique.

M. Jean Perrin. — Je voudrais faire observer, au moins en ce qui concerne la déformation de l'ion des tartrates par influence électrique des ions du signe contraire, qu'on pourrait s'attendre à une déformation continue, alors que les graphiques de M. Darmois indiqueraient la présence de deux molécules définies seulement.

M. Baur. — Je voudrais rappeler que MM. Debye et Hückel n'ont jamais prétendu qu'il n'y avait pas de molécules non-dissociées. Ils voulaient seulement établir comme principe méthodique qu'il faut d'abord calculer ce qui est dû aux forces interioniques ; ensuite s'il y a un reste, celui-ci est à reporter à des molécules ou réactions chimiques quelconques.

M. Lowry. — The question of the condition of electrolytes in strong solutions was discussed for 2 days last year at a meeting of the Faraday Society in Oxford, and it is not likely that the problem can be solved in 10 minutes here. I will therefore only refer to the important experimental evidence which can be obtained by studying the electrolyte *in the solid state* by means of X rays. Thus, such salt, which has an ionic structure may be expected to give solutions containing only free ions or aggregates of ions. Solid hydrogen chloride, on the other hand, has the same crystal structure as argon, and appears to consist entirely of molecules, which must be supposed to persist in solution. In the former case we may use with safety the new theory of *complete ionisation* ; but in the latter case the older theory of *incomplete or reversible ionisation* must still be employed.

M. Berthoud. — Je crois devoir signaler le fait que même en solution diluée, la conductibilité de certains électrolytes forts présente, quand la concentration change, des variations dont aucune théorie ne rend compte. C'est ainsi que j'ai constaté que la conductibilité *moléculaire* des deux acides méthylsulfonique et éthylsulfonique va d'abord en croissant quand on dilue puis décroît après avoir passé par un maximum, dans le voisinage de $0{,}005\,n$. Le phénomène ne s'observe pas avec les sels de ces acides, mais il a été constaté avec plusieurs autres acides forts. Je ne pense pas qu'on puisse l'attribuer à des actions électrostatiques, ni à une hydratation des ions.

INFRA-RED ABSORPTION SPECTRA OF NH_3 PH_3 AND AsH_3

BY

Sir Robert Robertson, and J.J. Fox (Londres)

Résumé. — Les spectres infra-rouges d'absorption de NH_3, PH_3 et AsH_3 présentent une similarité générale, car les trois gaz possèdent une séquence principale des bandes d'oscillations harmoniques, une séquence deuxième et une séquence propre à PH_3 et AsH_3. L'ammoniaque a une bande à 10,55 μ qu'on a résolu en deux « Q » branches et en franges de la rotation. On a démontré que la fréquence d'oscillation devient plus lente dans l'ordre NH_3, PH_3, AsH_3 et que la rotation des molécules est également plus lente dans cet ordre, ce qu'on a déduit du calcul du moment d'inertie suivant la séparation des franges des structures fines des bandes. Le rapport des bandes individuelles des séquences principales PH_3/NH_3 est 0.68 environ, et le rapport AsH_3/PH_3 0.91. Ce qui permet de penser que le modèle moléculaire est presque semblable pour les trois gaz, c'est-à-dire, un tétraèdre.

It is now recognised that valuable information on the mode of vibration of molecules or of their constituent parts is to be obtained from an examination of absorption spectra in the near infra-red up to about wave-length 20 μ.

A large amount of information has been collected for various substances since the comprehensive pioneer work of Coblentz in 1905 was first published. Much of this work, however, must be considered as very general in character and approximate as regards the exact position of the bands, partly, for the reason that the data obtained are inadequate. It is common, for example, to explore an extensive band in the infra-red region by taking observations in steps of 0.1 μ, with wide spectrometer slits necessary because of

the relatively insensitive means used for the detection of the radiation. Frequently, a prism apparatus with rock-salt prism is employed for regions up to 12 μ or so. We are not aware that in general any attempt has been made to correct the observations so obtained for the serious effects, even within a few °C., due to the variation of refractive index of rock-salt with temperature, to which we called attention in a letter to "*Nature*" (1). Similar, but maller, effects may occur when fluorite prisms ares used. In view of the difficulties inherent in accurate work in the near infra-red region, we have recently published a full account of what we regard as the best method of procedure (2). So far as prism instruments are concerned when gases are being examined. The following paper deals with a few of the features, fully described in four papers published in the Proceedings of the Royal Society (3) dealing with the infra-red spertra of NH_3, PH_3 and AsH_3.

The spectra of NH_3, PH_3 and AsH_3 should be valuable in giving information as to how far the molecules could be regarded as similarly constituted and in deciding whether the oscillations within these molecules are of the same kind. Connected with this is the question of the existence of "harmonics" in the bands and their departure from true harmonic relationships in the manner calculated by KRATZER for dipoles (4).

Oscillation bands of NH_3, PH_3 and AsH_3. — Fig. 1 shows the absorption bands of the three gases as far as 17 μ, as observed with quartz, fluorite and rock-salt prisms, ordinates representing percentage absorption and abscissae wave numbers per cm. The striking feature of this complicated band system is the existence of triple-headed bands in all three gases, many of which have been resolved showing the fine structure due to the imposition of rotation on the oscillation bands. Analysis of the band system shows that we have a main sequence in the three gases, numbered I, II,..., a second sequence, designated NH_3— C, D..., PH_3 - A′, B′..., and AsH_3 - A″, B″..., a third sequence occuring only in PH_3 and AsH_3 numbered α, β, ..., and a sequence peculiar to NH_3, marked a, b, c...

Ratios of Positions of Bands of Sequences. — (Figures are wave-numbers = W. N.).

(1) *Nature*, **119**, 818 (1927).
(2) *Proc. Roy. Soc.*, A, **120**, 128-210 (1928).
(3) *Loc. cit.*
(4) *Z. Physik.*, 3 (5), 289 (1920).

8000

3 and

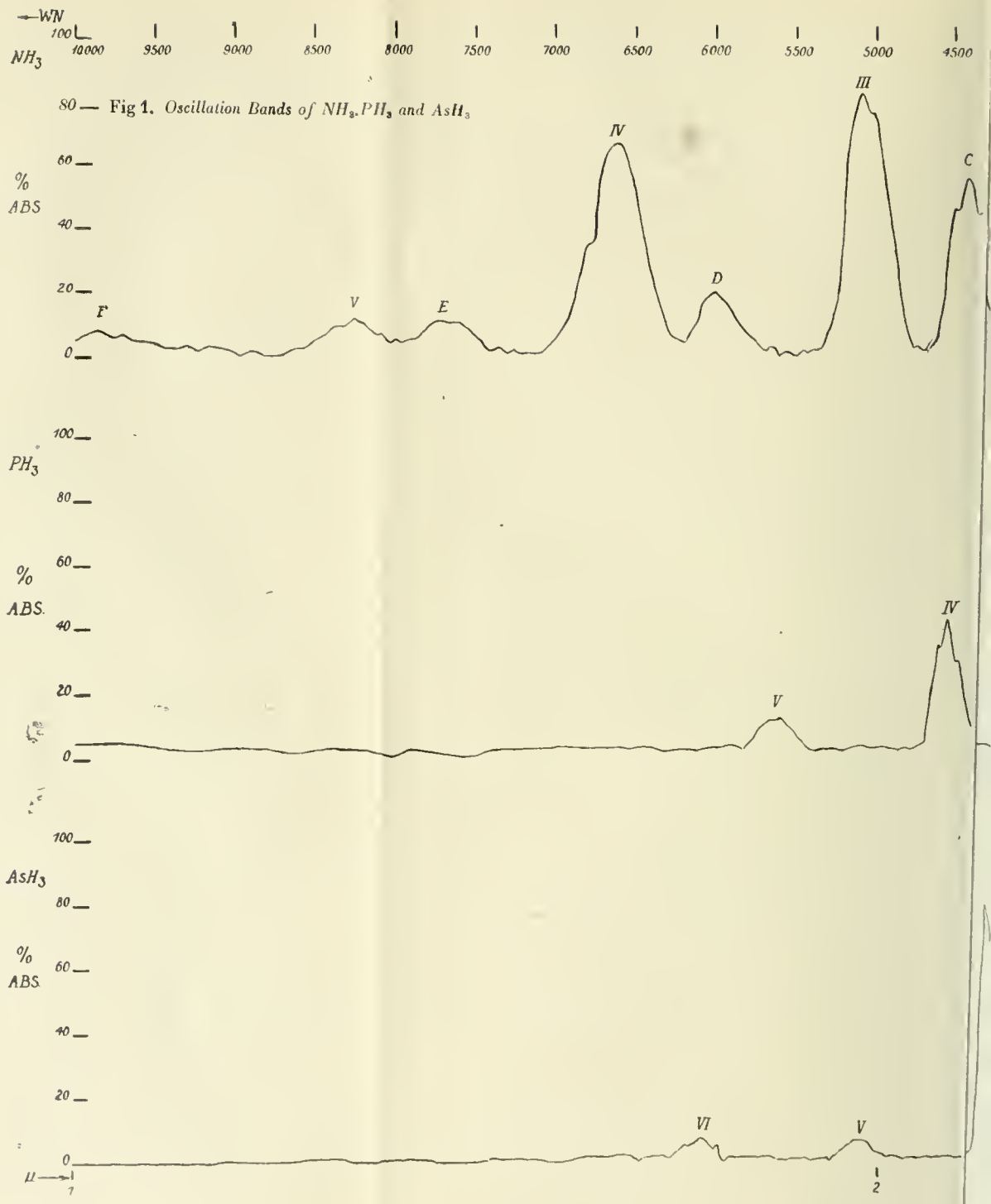
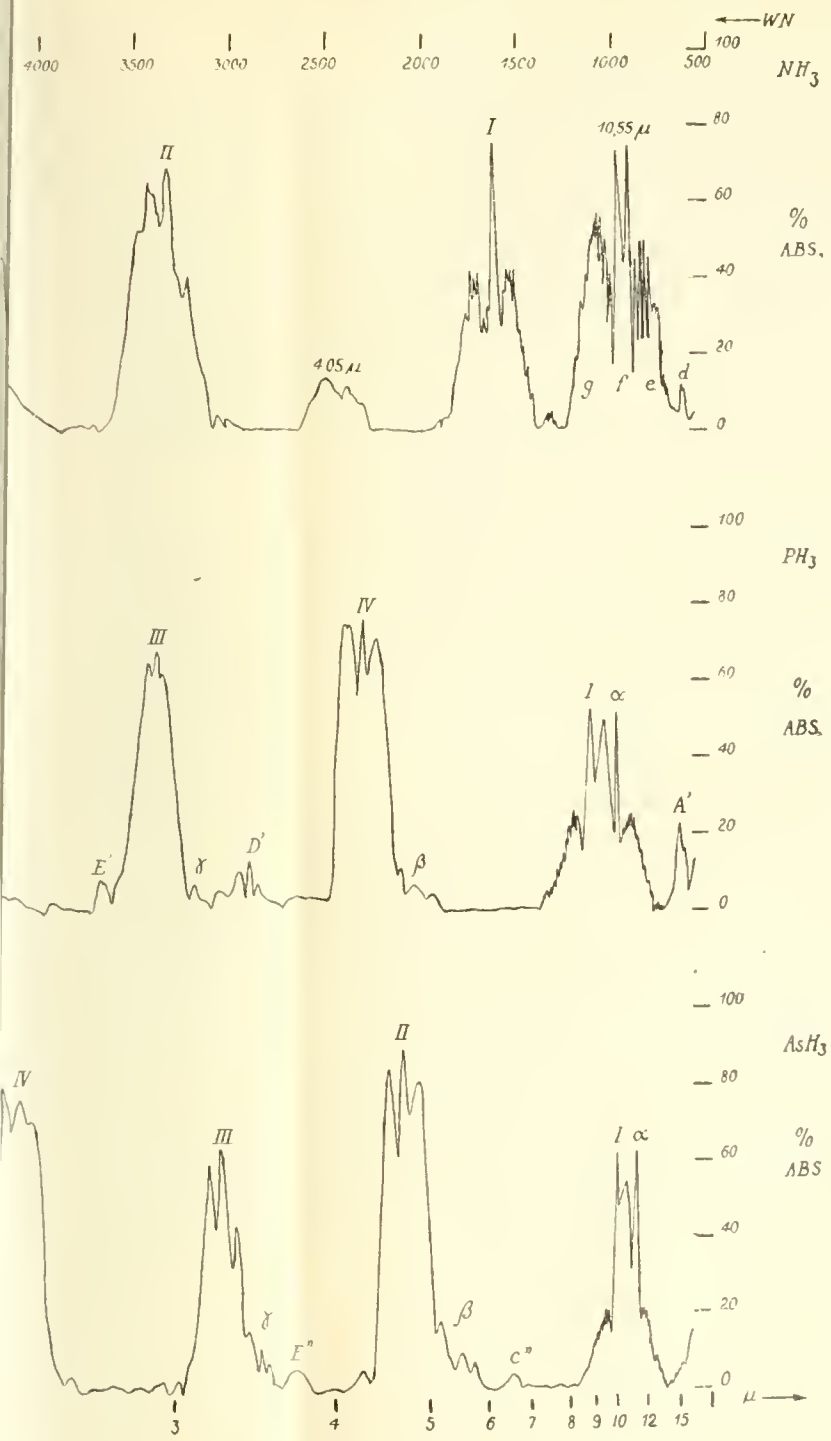


Fig 1. *Oscillation Bands of NH_3.PH_3 and AsH_3*

Fig. 1.


WN
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
100
NH_3
II
I
10,55 μ
4,05 μ
g
f
e
d
80
60
40
20
0
%
ABS.
100
PH_3
III
IV
I α
E'
γ
D'
β
A'
80
60
40
20
0
%
ABS.
100
AsH_3
IV
II
III
I α
γ
E''
β
C''
80
60
40
20
0
%
ABS
3
4
5
6
7
8
9
10
12
15
μ

Main Sequence : NH_3, PH_3, AsH_3

Band	I	II	III	IV	V	
NH_3 (W. N.)	1630,9	3335,6	5083,9	6609,4	8250,8	
PH_3 (W. N.)	1125,0	2327,2	3413,7	4560,0	5608,5	
AsH_3 (W. N.)	1005,4	2121,9	3091,2	4161,5	5125,6	
Ratio $\frac{PH_3}{NH_3}$	0,689	0,697	0,672	0,689	0,680	Mean 0,685
Ratio $\frac{AsH_3}{PH_3}$	0,893	0,911	0,905	0,912	0,914	Mean 0,907

Third Sequence : PH_3, AsH_3

Band	α	β	γ
PH_3 (W. N.)	993,2	2031,0	3218,5
AsH_3 (W. N.)	906,0	1854,2	2889,3
Ratio $\frac{AsH_3}{PH_3}$	0,912	0,913	0,900

It is clear that the ratios of the main sequence of oscillation bands are nearly constant, from which fact it may be deduced that the rate of oscillation depends upon the mass of the nucleus of the heavy atom of the molecule. This is confirmed by the ratio calculated from the third sequence in PH_3 and AsH_3. This circumstance also points to a similar structure for the three molecules.

Harmonic Relationship of the oscillation Bands. — The following table gives the values of the bands in wave-numbers and enables an estimate to be made of the validity of the occurence of " harmonic " bands.

Main Sequence : NH_3, PH_3, AsH_3

	I ($n = 1$)	II ($n = 2$)	III ($n = 3$)	IV ($n = 4$)	V ($n = 5$)	VI ($n = 6$)
NH_3 (W. N.)....	1630,9	3335,6	5083,9	6609,4	8250.8	
Simple ratios of I.	(1630,9)	3261,8	4892,7	6523,6	8154,5	
Difference from observed	(0)	73,8	191,2	85,8	96,3	
PH_3 (W. N.).....	1125,0	2327,2	3413,7	4560,0	5608,5	
Simple ratios of I.	(1125,0)	2250,0	3375,0	4500,0	5625,0	
Difference from observed	(0)	77,2	38,7	60,0	16,5	
AsH_3 (W. N.)....	1005,4	2121,9	3091,2	4161,5	5125,6	6120,0
Simple ratios of I.	(1005,4)	2010,8	3016,2	4021,6	5027,0	6032,4
Difference from observed	(0)	111,1	75,0	139,9	98,6	87,6

Second Sequence : NH_3, PH_3, AsH_3

Band	A	B	C	D	E
NH_3 (W. N.)	—	—	4416,9	6013.2	7651,1
Band	A′	B′	C′	D′	E′
PH_3 (W. N.).....	676,7	—	—	2935,1	3709,2
Band	A″	B″	C″	D″	E″
AsH_3 (W. N.).....	(ca. 500)	—	ca. 1550 weak	—	2715

Third Sequence : PH_3 and AsH_3

Band	α	β	γ	δ
PH_3 (W. N.)	993,2	2031,0	3218,5	—
AsH_3 (W. N.).....	906,0	1854,2	2889,3	3921,6

Sequence X : NH_3, or rotation

Band	*a*	*d*	*e*	*f*	*g*
W. N. ...	(159) (R. et W.)	628,6	783,4	948,1	1108,5

If these " harmonic " ratios are set out, as is usually done, in wave-lengths, we obtain results such as the following :

	Observed	Calculated	Δ
NH_3 fundamental w. 1	6,132 μ	—	—
2*nd* harmonic w. 1	1,967	2,044 μ	0,077
4*th* harmonic w. 1	1,226	1,212	0,014
AsH_3, fundamental w. 1.....	9,946	—	—
3*rd* harmonic w. 1	2,403	2,486	0,083
5*th* harmonic w. 1	1,634	1,657	0,023

Such results are usually considered close agreements, but this is not so acceptable when wave numbers are considered instead of wave-lengths. The differences from the true harmonic ratios are outside the errors of our experiments and must be regarded as real. It is likewise to be observed that as the differences from the true harmonic ratios are positive, they do not fit in with the KRATZER expression $\nu = n\nu_0 (1 - nx)$ which requires a negative difference. Matters are not improved in this respect by taking combination bands in the manner described by HETTNER [1]. For this reason we consider that the simplest method is to accept the harmonic relationship as fitting the observations most nearly.

Oscillation Rotation bands. — Typical oscillation-rotation bands are shown in the two following diagrams.

The band NH_3 10.55 μ is seen to consist of two " Q " branches and P and R branches. This band has certain irregularities in its fine structure, arising apparently from the imposition of harmonics of the rotation band observed by RUBENS and WARTENBERG at 63 μ. Excluding these disturbed areas the W. N. difference between the

(1) *Z. Physik.*, **31**, 273 (1925).

centres of the rotation bands is 19.6, which is very near the difference 19.3 obtained from the fine structure of band NH_3 I at 6.132μ.

Phosphine, like arsine, gives the peculiar duplicate band shown on the diagram. This band is in reality two separate bands of which the central portion at W. N. about 1050 is a fusion of the right limb of band I and the left limb of band α. From the fine structure of these bands the rotation difference of 11.5 W. N. is found. For AsH_3 the rotation differences of 8.5 or 10 W. N. are observed.

In NH_3 there appears to be a set of rotation bands taking its origin at 63 μ (see Table above) marked a to g, of which band d is the first of this sequence observed by us at 15.9 μ, the remaining bands e, f, g, occuring as disturbances in band NH_3 10.55 μ.

Utilising the expression for the moment of inertia, $J = \frac{nh}{4\pi^2\Delta\nu}$ we may calculate J from the rotation fringes observed by us. Similarly J may be calculated from the classical energy relation $\frac{1}{2}J(2\pi\nu)^2 = \frac{3}{2}kT$ if we take three degrees of freedom, k being Boltzmann's constant and ν the difference between the Q branch and the mean of the maxima of the P and R branches. The values of ν used here are 98.2, 73.5 and 63.8 for NH_3, PH_3 and AsH_3 respectively. These results are set out in the following table :

	$J_1 \times 10^{40}$ from band structure	$J_2 \times 10^{40}$ from energy relations	Ratio $\frac{J_2}{J_1}$
NH_3	2,78	3,49	1,26
PH_3	4,78	6,24	1,30
AsH_3	5,53 or 6,51	8,28	1,27 or 1,49

From these results it would appear the that factor used with kT should be less than $\frac{3}{2}$.

It is interesting to calculate a radius of gyration from these values of J and compare the results with RANKINE's values of the radius of the mean collision area (1).

(1) *Trans. Faraday Soc.*, **17**, 719 (1922).

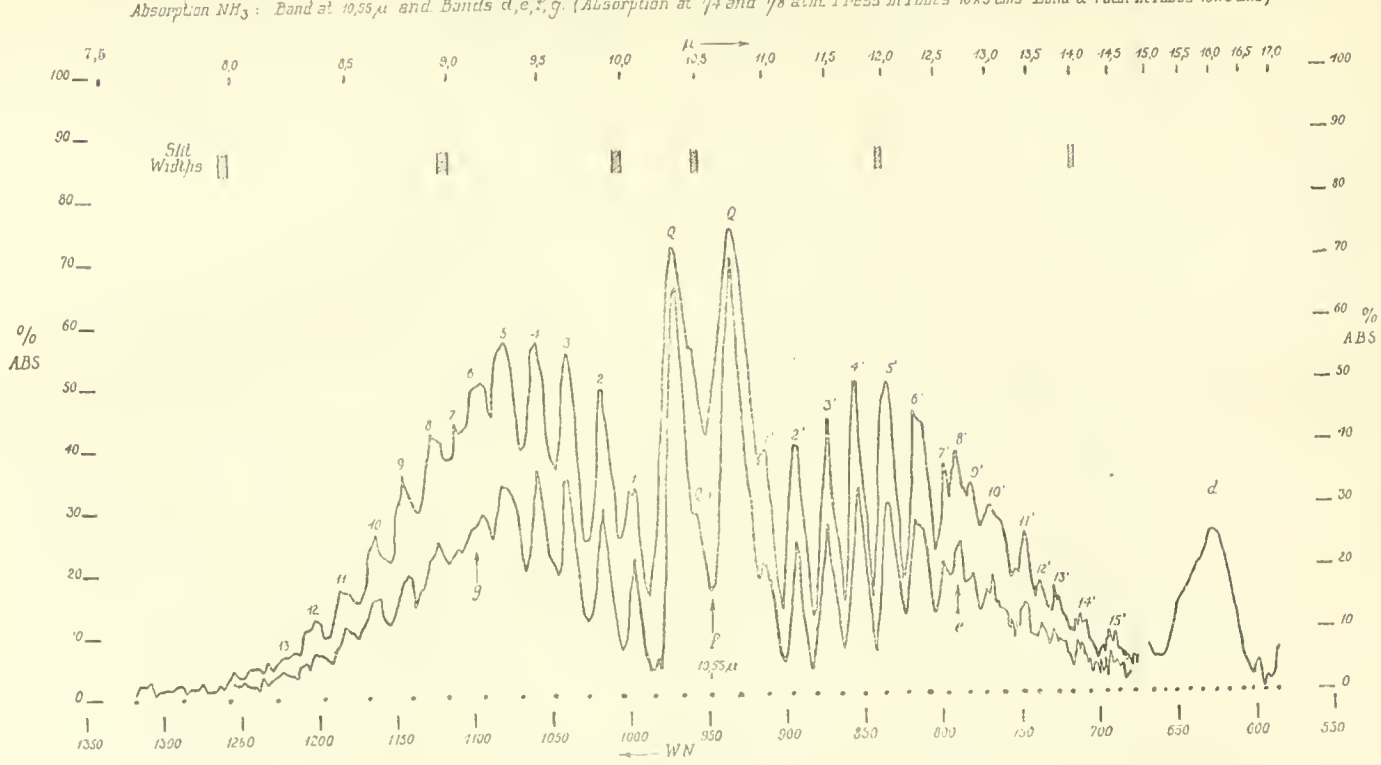

Absorption NH3 : Band at 10,55 μ and Bands d,e,f,g. (Absorption at 1/4 and 1/8 atm. Press in Tubes 10×5 cms Band d 1 atm in Tubes 15×5 cms)
μ
Slit Widths
% ABS
WN
10,55 μ
Q
P
R
d
e
f
g

Fig. 2.

	Radii of gyration, cm. × 10^8	Half diameter of mean collision area (Rankine) cm. × 10^8	Ratio
NH_3	0,76	1,43	1,88
PH_3	0,98	1,70	1,74
AsH_3	1,05 or 1, 14	1,77	1,68 or 1,55

As is to be expected, the radii determined from the mean collsion areas are greater than the radius of gyration.

The results obtained by us demonstrate that not only is the oscillation of the atoms in the molecules slower in the order NH_3, PH_3 and AsH_3, but that the rotation of the molecules is likewise slowed down in the same order.

One feature of the NH_3 spectrum, which is absent in PH_3 and AsH_3, must be noted namely the band at 2.264 μ, marked C. This band is an intense one and shows 57 % absorption even at $\frac{1}{4}$ atmosphere pressure. Like the bands in the Main Sequence it is tripartite and preliminary results with an infra-red grating demonstrate that is possesses a fine structure, thus showing that this band is an oscillation-rotation band. Its further study should prove of great interest.

From the band systems here described the molecular models of the three molecules may be considered. HUND [1] arrived at a tetrahedral structure of the NH_3 molecule from the consideration of the polarisation and laws of force between the ions. He concluded that as soon as the polarisation reached the value where an equilibrium position was established, whereby the four ions formed a tetrahedron with three equal side faces, then a stable structure was obtained. Now the existence of the complex oscillation bands of various frequencies demonstrates that the ions are separating, one of the modes of vibration being that of N against the plane of the three H atoms, and Hund's condition is satisfied. In such a case the tetrahedral model will be required. Further evidence of this model is the large temperature effect on the dielectric constant of gaseous NH_3 found by WASTON [2]. We may therefore accept the view that the NH_3 molecule is a tetrahedron. With such a model the modes of vibration may be (1) N against the

[1] *Z. Physik.*, **31**, 99 (1925).
[2] *Proc. Roy. Soc.*, A., **117**, 43 (1927).

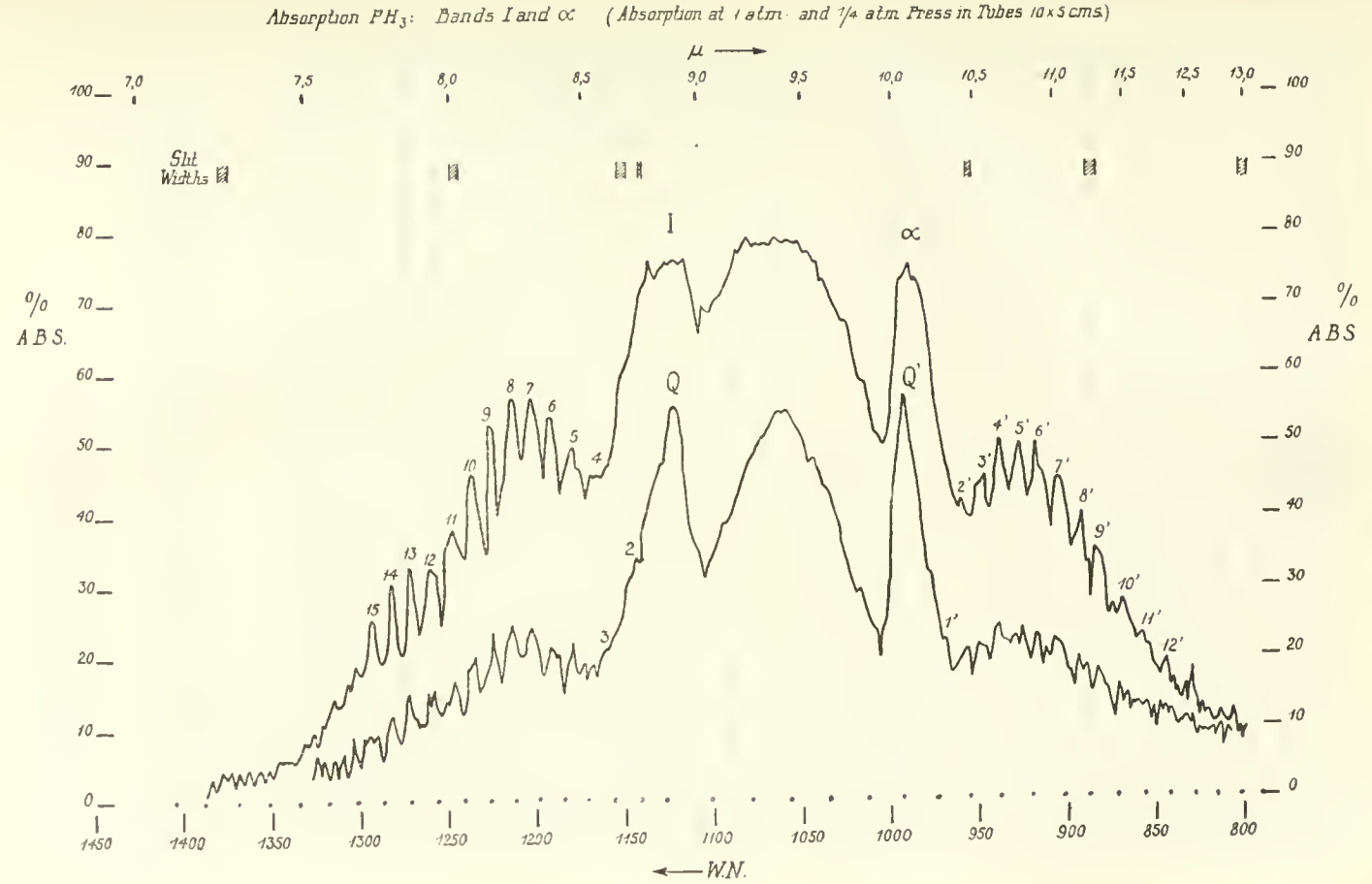

Absorption PH_3: Bands I and ∝ (Absorption at 1 atm. and 1/4 atm. Press in Tubes 10×5 cms.)
μ
7,0
7,5
8,0
8,5
9,0
9,5
10,0
10,5
11,0
11,5
12,5
13,0
Slit Widths
I
∝
Q
Q'
%/ ABS.
%/ ABS
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
1450
1400
1350
1300
1250
1200
1150
1100
1050
1000
950
900
850
800
W.N.

Fig. 3.

plane of three H atoms, along a line directed towards the centre of gravity of the system; (2) N against one H atom; (3) H in a direction at right angles to the line joining it to the centre of gravity of the model; and (4) N in a manner similar to (3). We need not assume in (1) that all the H atoms are in phase. In addition to these oscillations the model may rotate about the centre of gravity, as well as about a line joining the N atom to the centre of gravity. So far we have only found two definite W. N. differences in NH_3 (about 20 and 160 W. N.), of which the former gives the larger moment of inertia.

If we accepted a coplanar model for NH_3, then vibration (1) is not so easy to conceive, but the remaining three are possible; but in such a case it is not so easy to picture more than one method of rotation. Another coplanar model is that in which one H atom is farther removed from the N the other two. There is no clear evidence for the assumption that one H atom differs from the others and this model is not a likely one.

Attempts have been made to identify certain bands with specific bonds in NH_3. SALANT [1] from work on the infra-red bands of liquid amino-and imino-compounds indicated that band 2.998 μ persits so long as one N-H group is present. ELLIS [2] also working on liquids, showed that the N-H oscillation is required for bands about 1.03 μ and 1.5 μ corresponding to our bands F and IV, of which one is not in that harmonic sequence originating at 6.13 μ. Further, SALANT [3] stated that the band at 6 μ became very weak with secondary and tertiary amines and concluded that this band is not therefore the fundamental of which band 3 μ is a harmonic. But this evidence is not at all decisive for NH_3, since the substitution of one H atom may at once alter the simple configuration of the NH_3 molecule. From the similarity in ratio of the bands of the main sequence in the three gases and from their inter-relationships, there appears to be definite evidence that the bands of the sequences described are "harmonics" arising from similar degrees of freedom, although these harmonics are a little displaced from the simple harmonic ratios.

In favour of the existence of at least three distinct oscillation sequences in NH_3 of which 6.13 μ is the fundamental of one sequence we have the fact that the complicated band system can be separated

(1) *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **12**, 74 (1926).
(2) *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 685 (1928).
(3) *Nature*, **119**, 926 (1927).

into a set of harmonics starting with 6.13 μ, another set of which band C is the third member and the band 10.55 μ. This selection is used by Hund in confirmation of his model. If the band at 2.998 μ is the N-H oscillation of substituted ammonias — which here coincides with a valency bond — then 6.13 μ is the fundamental of the N-H degree of freedom in NH_3. It may be supposed that the N-H oscillation is faster than the N-H_3 oscillation and this would be a reason for assigning the 10.55 μ band to this degree of freedom. Alternatively the 10.55 μ band may arise for the oscillation of N parallel to the plane of the 3 H atoms. The emergence of C as a third strong member of a sequence without an obvious fundamental might be due to some violent feature such as the N atom penetrating the plane of the H atoms.

Considerations leading to the tetrahedral structure for NH_3 apply equally to PH_3 and AsH_3. A harmonic sequence of five oscillation bands in PH_3 is found with two other sequences. Thus PH_3 would have a similar structure to NH_3, and this is supported by Watson's measurements of the dielectric constant. This is less than for NH_3 but is still large ; but there is a definite temperature coefficient. From rotation data, only one moment of inertia has been found for PH_3. Equally AsH_3 has a Main sequence of six oscillation bands and in general the band system of AsH_3 resembles that of PH_3 much more closely than that of NH_3. The rotational differences in W. N. are also much closer to those of PH_3. This similarity would point to a structure of AsH_3 similar to that of PH_3, but that Watson [1] found such a small electric moment and temperature coefficient for this gas. However, this is not so surprising as appears at first sight, for if we regard the electric moment of a tetrahedral model as the product of the distance of the heavy atom from the three H atoms and the charge on the ions, then it is not safe to suppose that any alteration of the polarisation is measured solely by the magnitude of this product. As soon as the heavy atomic nucleus moves a small distance from the H atoms, the effect of the electron shroud comes into play and this acts in the opposite direction to the original electric moment. Therefore the electric moment as measured by the product of distance by charge is diminished and from the complexity of the electron systems this diminution would be in the order NH_3, PH_3 and AsH_3.

[1] *Loc. cit.*

DISCUSSION

M. Constable. — I should like to ask Dr Fox whether there is evidence obtained from the study of the specific heats of ammonia, phosphine, and arsine which support his conclusions concerning the structure of these three gases ?

M. Baur. — Les recherches des auteurs sont très semblables à celles effectuées de M. V. Henri. Il est curieux de voir qu'à l'instant où nous apprenons les moyens pour mesurer la forme géométrique des molécules et les distances des atomes, c'est la mécanique des quanta qui met en doute la signification réelle des grandeurs moléculaires.

M. Daniels. — All workers in infra red spectroscopy are indebted to the authors for their improvements in the technique which make possible such precise measurements. Similar measurements of these gases at low temperatures would be interesting.

M. Fox. — As little or nothing is known of the specific heats of specific of phosphine and arsine, it is not possible to answer M. Constable's question. So far as we know at present the Raman effect in many cases implies the absorption of definite quanta of energy corresponding to frequencies of bands in the infra-red. Some of these bands have already been identified with known bands in the near infra-red. The mathematical treatment of infra-red oscillations bands must account for this phenomenon, as well as for those brought forward here. It must also take account of the fact that X-ray investigations establish molecular magnitudes, apparently quite definitely.

The interesting point on the effect of temperature on the bands is under investigation.

BEMERKUNGEN ZUR KONTAKTKATALYSE

VON

Georg-Maria SCHWAB und Erich PIETSCH

RÉSUMÉ. — La théorie de HUGH S. TAYLOR concernant la présence des « centres actifs » dans les surfaces des catalyseurs est d'accord avec la théorie de M. VOLMER qui suppose que les couches adsorbées sont des gaz à deux dimensions. Le rôle des centres actifs est joué par les lignes de séparation entre des surfaces différentes qualitativement. Ces lignes sont homogènes ainsi que les surfaces de chaque sorte. C'est avec cette idée qu'on peut donner des définitions exactes de l'activité d'un catalyseur.

Die am allgemeinsten anwendbare Theorie der Kinetik kontaktkatalytischer Reaktionen ist die LANGMUIRsche von der einmolekularen Adsorptionsschicht. In Hinblick auf zahlreiche Beweise für die Inhomogeneität der adsorbierenden Oberflächen (aus kinetischen Beobachtungen, Adsorptionsmessungen, Adsorptionswärmen und anderen Anzeichen) wurde sie, besonders von H. S. TAYLOR und Mitarbeitern, wesentlich erweitert durch die Einführung dieser Inhomogeneitäten. Die so entstandene Vorstellung enthält das Bild einer festen Adsorption einer bestimmten Molekel an einem bestimmten Gitterpunkt der festen Oberfläche (unter Verminderung der Spaltungsarbeit bestimmter Bindungen in dieser Molekel), oder auch einer gemeinsamen Adsorption zweier Molekeln an dem gleichen Katalysatoratom.

Vom kinetischen Standpunkt aus ist dieses Bild unbefriedigend, und es wird eine andere Vorstellung vorgeschlagen, auf die CASSEL schon hinsichtlich der Frage der Mischkatalysatoren hingewiesen hat. Es handelt sich um die Einführung der VOLMERschen Untersu-

chungen über zweidimensionale Gase in die Theorie der Kontaktkatalyse. Die von Langmuir auf kinetischem Wege abgeleitete Adsorptionsisotherme, auf der die ganze katalytische Kinetik fusst, lässt sich nämlich in ganz gleicher Form auch thermodynamisch aus der VOLMERschen Zustandsgleichung des zweidimensionalen Gases und dem zweiten Hauptsatz ableiten, wie gezeigt werden soll. Das ermöglicht eine Vorstellung von der Katalyse, die, genau wie die von der homogenen Reaktion, auf einer Auswahl von aktiven Stössen der reagierenden Molekeln basiert. Die "aktiven Punkte", die durch die gefundene Inhomogeneität in die Betrachtung hineingekommen sind, werden jetzt sinnfällig repräsentiert durch irgendwelche eindimensionalen Phasengrenzlinien im Oberflächengefüge, auf die die Molekeln des adsorbierten zweidimensionalen Gases aufstossen müssen, sodass man von einem Katalysator im Katalysator reden kann. Eine Reihe von kinetischen Beobachtungen, sowohl wie auch die heutigen Anschauungen über Realkrystalle (SMEKAL) kommen dieser Auffassung entgegen. Es ist mit ihrer Hilfe möglich, ein System von Gleichungen aufzustellen, das ausser Konstanten direkt die Ausdehnung dieser aktiven Linien enthält und, wenn mehr Material vorliegt, hoffentlich Aussagen gestatten wird über deren Überschussenergie.

DISCUSSION

M. CONSTABLE. — I would like to add a short summary of the results of working out the dynamics of heterogeneous catalysis from a point of view, very nearly that of Dr. SCHWAB, but differing in the sense that the « centres of activity » are not so closely defined. If it is assumed that two molecules react either :

(*a*) When adsorbed side by side on the centres of activity.

(*b*) When colliding in the two dimensional gas phase.

And that activation occurs during adsorption in the two-dimensional gas phase, the same equations of reaction are obtained. These equations may be shown to be true experimentally in the following cases.

A) The effect of inert diluents [1]. The equation deduced for the

[1] *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **22**, 172 (1926).

velocity v of a unimolecular surface action retarded by inert diluent, when the pressure of the reactant is p was

$$\frac{1}{v} = (1 - \lambda) + \frac{\lambda}{p}.$$

B) On the effect of poisons, of pressure x, on the velocity v [1].

$$\frac{1}{v} = 1 + \alpha x + \beta x^2 \text{ for bimolecular}$$

and

$$\frac{1}{v} = 1 + \alpha x \text{ for unimolecular reaction.}$$

The special nature of the relation when heterogeneous centres are considered is predicted. In both these cases v is measured as a fraction of the maximum velocity possible.

C) Simple decomposition [2]:

$$\underset{\text{conc. } (a-x)}{\text{A}} \rightarrow \underset{(x}{\text{C}} + \underset{x)}{\text{D}}.$$

t = time.
a = initial conc. of A.
A and B are constants.

$$kt = \text{A}x + \text{B} \log_e \frac{a}{a - x}.$$

D) Simple synthesis [3]:

$$\underset{a-x)}{\text{A}} + \underset{(b-x)}{\text{B}} \rightarrow \underset{x}{\text{C}}.$$

For $a \neq b$.

$$kt = \text{A}x + \text{B} \log_e \frac{a}{a - x} + \text{C} \log_e \frac{b}{b - x}$$

and of $a = b$.

$$kt = \text{A}'x + \text{B}' \log_e \frac{a}{a - x} + \text{C}' \left(\frac{1}{a - x} - \frac{1}{a} \right).$$

These constants are given in my papers in terms of the mean lives of the molecules on the surface. The suggestion of crystal edges giving a one dimensional gas phase is new and interesting and I, for myself, will be very interested to see the dynamics of this case thoroughly explored.

[1] *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **23**, 832 (1927).
[2] *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **26**, 312 (1928).
[3] *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **26**, 313 (1928).

M. Schwab. — The situation pointed out by Mr. Constable, that the immovably fixed adsorption of particles on the « centres of activity » leads in general to the same equations for the velocity as the assumption of collisions in the two-dimensional gas phase, was also called attention to by me in the « Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften », Vol. VII, p. 276 (1928). In that article are to be found several of the equations derived by him, some of them even in the same form. Here, however, our object was to relate the existence of two-dimensional gases as well as certain experiments, in which the occurence of the reaction in phase boundary lines has been prooved, with the facts of the reaction kinetics. The assumption of the occurence of the reaction in crystal edges (and in similar structures) achieves not only this object, but also makes possible an explanation of Taylors findings, which is in accordance with the homogeneity of the kinetics in the active regions (i. e. in the loci of the « centres of activity »). In our detailed report [1] there is to be found the desired complete derivation of the equations for the reaction kinetics, based on this assumption.

[1] *Z. phys. Chemie*, B **1**, 385 (1928).

ÜBER DIE REAKTION ZWISCHEN STICKSTOFF UND ATOMAREM WOLFRAM SOWIE ATOMAREM EISEN

VON

Walter FRANKENBURGER (Ludwigshafen a/Rein)

RÉSUMÉ. — Il est à supposer que la synthèse catalytique de l'ammoniaque, en présence de catalyseurs métalliques comme le tungstène ou le fer s'accomplit par formation intermédiaire de nitrures de ces métaux. Cependant on n'avait pu observer jusqu'à maintenant aucune fixation de l'azote en laissant agir l'azote sur le fer et le tungstène métalliques. En examinant l'hétérogénité des surfaces des corps solides il semble possible que la réaction intermédiaire n'ait lieu qu'en de très petites régions des surfaces catalytiques ayant un surplus d'énergie libre.

Pour démontrer cette hypothèse nous avons étudié la réactivité du tungstène et du fer atomiques avec l'azote moléculaire. Les atomes étaient formés par évaporation de filaments incandescents de ces métaux, la fixation de l'azote observée par la mesure des changements de pression dans l'espace gazeux.

Le résultat de cette recherche est le suivant : Le tungstène atomique se combine à chaque collision avec une molécule d'azote, le fer atomique ne se combine pas avec l'azote moléculaire entre les limites d'exactitude de nos observations. De ce résultat on peut tirer des diverses conclusions concernant le mécanisme de la synthèse catalytique de l'ammoniaque en présence du tungstène et du fer.

Die folgende Untersuchung wurde unter der Leitung von Herrn Dir. Dr. MITTASCH, dem Erfinder der technischen Ammoniakkatalysatoren [1], und unter Mitarbeit von Herrn Dr. K. MAYRHOFER

[1] Vgl. *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **49**, 13 ff. (1926).

ausgeführt. Die Arbeit erfolgte im Rahmen einer Anzahl von Untersuchungen über die Vorgänge bei der katalytischen Synthese des Ammoniaks aus den Elementen. Zum ersten Objekt dieser Studien wählten wir den Mechanismus der Ammoniakbildung in Gegenwart von Eisen und Wolfram.

In Übereinstimmung mit der von SABATIER aufgestellten Hypothese einer Hydridbildung bei der katalytischen Hydrierung kann man annehmen, dass die Bildung eines instabilen Nitrids als intermediäre Zwischenreaktion zwischen jenen metallischen Katalysatoren und dem Stickstoff stattfindet.

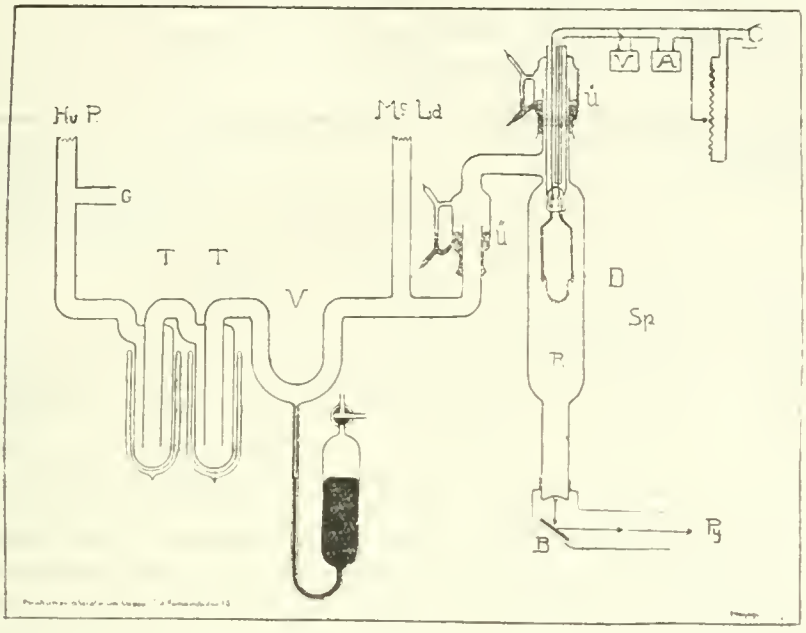
Indessen sind alle bisherigen Bemühungen zur chemischen Bindung des molekularen Stickstoffs an Eisen und Wolfram erfolglos geblieben und sprechen somit anscheinend gegen die Existenz solcher Zwischenreaktionen (1). Neuere kinetische Untersuchungen (2) über die Zersetzung von Ammoniak in Gegenwart von Eisen und Wolfram machen es aber wahrscheinlich, dass — im Einklang mit den jetzt herrschenden Ansichten über die Natur der Katalysatoroberflächen — die intermediären, für die Katalyse wesentlichen Reaktionen nur *an einem sehr kleinen Oberflächenteil jener Metalle sich abspielen*. Das heisst, sie treten nur an Oberflächenbezirken einer bestimmten Beschaffenheit ein, deren mittlere freie Energie erheblich diejenige des Hauptteils der Grenzflächensubstanz übersteigt. In Anbetracht der relativ kleinen Zahl jener « aktiven Stellen » ist es erklärlich, dass die etwaige Bildung eines Nitrides in der Regel sich der experimentellen Beobachtung entziehen muss. Jedoch müsste es möglich sein, eine derartige Reaktion festzustellen, wenn es gelingt, den Hauptteil des Katalysatormetalls in einen Zustand erhöhter freier Energie zu bringen, der dem der « aktiven Stellen » entspricht.

Von diesem Gesichtspunkt aus setzten wir nun unsere Versuche an um zu entscheiden, ob *atomares Eisen* und *Wolfram* mit Stickstoff reagieren. Indem wir als erste zu prüfende Hilfshypothese die Annahme machten, dass die aktiven Stellen jener Metalle in Einzelatomen bestehen, die in vorgeschobenen Lagen über dem normalen Kristallgitter der Oberfläche angeordnet sind, untersuchten wir, ob die bei Verdampfung von Eisen und Wolfram entstehenden Atome mit Stickstoff in chemische Bindung zu treten

(1) Vgl. *Zusammenstellung in Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chemie*, Bd 1, S. 383 ff (1928).

(2) G. M. SCHWAB, *Z. phys. Chemie*, **128**, 161 (1927) ; C. H. KUNSMAN, *Science* **65**, 527 (1927).

vermögen. Es wurden die Druckveränderungen gemessen, die in einer verdünnten Stickstoffatmosphäre in Gegenwart von Wolfram- und Eisenatomen eintreten, wobei letztere durch Verdampfung von Glühdrähten dieser Metalle geliefert wurden.



Der von uns benutzte Apparat ist aus folgender Figur ersichtlich : Inmitten des aus geschmolzenem Quarz bestehenden Reaktionsraumes R wird der Metallfaden D durch Belastung mit Gleichstrom von einigen Volt Spannung zum Glühen erhitzt. Die erhaltenen Temperaturen werden durch Widerstandsmessungen und auf pyrometrischem Weg (Py) bestimmt. Aus der Oberflächengrösse der Fäden und den durch LANGMUIRS Arbeiten bekannten Verdampfungsgeschwindigkeiten der Metalle (1) kann man die Zahl der in der Sekunde den Gasraum durchfliegenden Metallatome berechnen. Die verwendeten Stickstoffdrucke lagen bei unseren Versuchen zwischen 1/10 und 1/100 mm Hg ; sie wurden mit Hilfe eines sorgfältig geeichten McLeod-Manometers während des Ablaufs eines Versuches gemessen. Vor jedem Experiment wurde der ganze Apparat mittels Quecksilberdiffusionspumpen auf Hochvakuum ausgepumpt und dann der sorgfältig von O_2 und Feuch-

(1) H. A. JONES, J. LANGMUIR u. G. M. J. MACKAY, *Phys. Rev.*, **30**, 201 (1927).

tigkeit befreite N_2 in das Reaktionsgefäss eingelassen. Mittels Ansätzen der kinetischen Gastheorie kann man die Zahl der Zusammenstösse zwischen den vom Glühdraht zu den Gefässwänden fliegenden Metallatomen und den Stickstoffmolekülen berechnen und mit der Zahl der verschwindenden Moleküle vergleichen.

Jn folgender Tabelle sind die Druckveränderungen während eines Versuches zusammengestellt :

1) Belastuog des Glühdrahtes		2) Absolute Temp. in° Kelvin	3) Anfangs-druck in mm Hg	4) Druck nach 60 Min. in mm. Hg	5) Mittlere Druckänderung in 5 Min. (Stunden mittel)	6) Mittlere Druckänderung in 5 Min bei gleichen atomaren Verdampfungs-geschwindigkeiten von Wolfram.
Volt	Amp.					
2,88	1,4	1240°	$7{,}52\cdot10^{-2}$	$7{,}39\cdot10^{-2}$	$-1\cdot10^{-3}$ mm	
2,92	1,4	1250°	$8{,}12\cdot10^{-2}$	$8{,}12\cdot10^{-2}$	± 0	
3,5	1,6	1300°	$9{,}2\cdot10^{-2}$	$9{,}5\cdot10^{-2}$	$+2\cdot10^{-3}$ mm.	$-240\cdot10^{-3}$ mm. (2880°)
3,5	1,6	1300°	$9{,}6\cdot10^{-2}$	$9{,}6\cdot10^{-2}$	± 0	$-250\cdot10^{-3}$ mm. (2880°)
3,5	1,6	1300°	$9{,}6\cdot10^{-2}$	$9{,}5\cdot10^{-2}$	$-8\cdot10^{-3}$ mm	$-250\cdot10^{-3}$ mm. (2880°)
3,48	1,6	1315°	$8{,}4\cdot10^{-2}$	$8{,}4\cdot10^{-2}$	± 0	
3,75	1,7	1355°	$7{,}14\cdot10^{-2}$	$7{,}25\cdot10^{-2}$	$+1\cdot10^{-3}$ mm	$-850\cdot10^{-3}$ mm. (3010°)

Man siehl, dass unter den gleichen Bedingungen der Stickstoffdruck in Gegenwart der Eisenatome praktisch konstant bleibt, während er in Gegenwart einer gleich grossen Zahl von Wolframatomen erheblich abnimmt.

Somit ist das Resultat der Versuche das folgende : Atomares Wolfram verbindet sich, wie es schon J. Langmuir [1] festgestellt hat, bei jedem Zusammenstoss mit einem Stickstoffmolekül nach der Gleichung $W + N_2 = WN_2$ *Eine Reaktion zwischen atomarem Eisen und molekularem Stickstoff findet hingegen innerhalb der Grenzen unserer Messgenauigkeit nicht statt*, d. h. wenigstens 10000 bis 50000 Zusammenstösse zwischen Eisenatomen und Stickstoffmolekülen sind vom chemischen Standpunkt aus wirkungslos.

Aus diesem Ergebnis und aus den quantitativen Bestimmungen der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Wolfram und Stickstoff kann man folgende Schlüsse ziehen : 1. Die Vereinigung von Atomen mit Molekülen durch Zweierstösse im Gasraum ist prinzipiell möglich. 2. Es ist zu vermuten, dass die aktiven Zentren eines Wolframkatalysators, die sich bei der intermediären Nitridbildung zu beteiligen vermögen, aus exponiert sitzenden Atomen an

[1] J. Langmuir, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 85, 261 (1914).

der Metalloberfläche bestehen. Hingegen muss man für Eisen den Schluss ziehen, dass zu seiner Vereinigung mit N_2 das Vorhandensein isoliert sitzender Einzelatome nicht ausreicht.

Dieses Ergebnis steht im Einklang mit valenzchemischen Regeln: Die 6 verfügbaren Valenzen des Stickstoffmoleküls vermögen zwar durch ein Atom des 6-wertigen Wolframs, nicht aber durch ein Atom des 3-wertigen Eisens abgesättigt zu werden. Eine stufenweise Bildung einer Verbindung aus 2 Eisenatomen und 1 Stickstoffmolekül im Gasraum ist wenig wahrscheinlich, sodass das Ausbleiben der Reaktion zwischen Eisendampf und Stickstoff verständlich ist.

Demgemäss scheint es — falls man an der intermediären Nitridbildung als Arbeitshypothese festhält — dass an den aktiven Stellen eines Eisenkatalysators die « Aktivierung » des Stickstoffs bei der katalytischen NH_3 Synthese durch Zusammenwirken *mehrerer* Atome erfolgt, sei es mehrerer Eisenatome, sei es eines Eisenatoms zusammen mit einem oder mehreren H-Atomen.

Neuere auf ähnliche Weise ausgeführte Versuche lassen es vermuten, dass atomares Eisen die Tendenz hat, sich mit H_2-Molekülen zu einem sehr instabilen Hydrid zu verbinden. Vielleicht entsteht dieses oder ein ähnliches Eisenhydrid während der Ammoniakkatalyse an den aktiven Stellen des Katalysators. Es muss jedoch noch geprüft werden, ob ein solches Hydrid sich mit N_2 chemisch zu verbinden vermag [1]. Unsere Versuche werden nach dieser Richtung hin weiter fortgesetzt.

Wir hoffen, dass das Studium der Katalysatorsubstanzen im atomaren Zustand weiterhin bei der Aufgabe mithelfen kann, die Rätsel der heterogenen Katalyse zu lösen.

Ludwigshafen-Oppau, septembre 1928.

DISCUSSION

M. Bodenstein. — Man könnte prüfen, ob eine Verlängerung des Weges der Eisenatome durch Vergrösserung der Gefässdimensionen die Ausbeuten erhöht.

[1] Vgl. den Nachweis einer Stickstoffaufnahme durch Eisen in Gegenwart von metallischem Lithium unter Bildung der Komplexverbindung $(Li_3 Fe) N_2$: Frankenburger, Andrussow u. Dürr, *Z. Elektrochem.*, **34**, 632 (1928).

W. Frankenburger. — Wir haben im Anschluss an Langmuir die Frage, ob die Reaktion zwischen Wolfram und Stickstoff im Gasraum oder an der Wand vor sich geht, dadurch geprüft, dass bei sehr niedrigen Drucken die Ausbeuten an Nitrid gemäss der gaskinetisch errechneten Abnahme von Zusammenstössen zwischen Wolframatomen und Stickstoffmolekülen im Gasraum sinken müssten. Die Versuche ergaben gute Uebereinstimmung mit der Rechnung. Aber auch die von Herrn Bodenstein erwähnte Methode wäre gut brauchbar.

M. Baur. — Si on ne peut pas démontrer la formation du nitrure ferreux dans les conditions de l'expérience, ne serait-il pas possible que la haute température en soit la cause ? Le nitrure ferreux devient d'autant plus instable que la température est plus élevée. Donc, sou les conditions de la synthèse de l'ammoniaque il serait tout de même possible, qu'à partir d'atome de fer, le nitrure ait une stabilité déterminée.

W. Frankenburger. — Die Anwendung des Temperaturbegriffes auf die vom Glühdraht gerichtet zur Wand fliegenden Eisenatome scheint uns etwas schwierig ; jedenfalls ergeben Versuche, dass auch bei Kühlung der Gefässwände mit flüssiger Luft zwischen den dort auftreffenden Eisenatomen und Stickstoffmolekülen keine nachweisbare chemische Bindung eintritt.

M. S. Pienkowski. — 1° Quel rôle pourraient jouer les phénomènes d'adsorption de N sur les couches du métal se déposant sur les parois ? 2° Quelle preuve expérimentale a-t-on trouvé de l'existence du composé WN_2 ? 3° L'excitation par les électrons n'est-elle pas intervenue d'une façon active pour provoquer la réaction étudiée?

W. Frankenburger. — Zu 1.) Wir führten Versuche aus, Wolfram im Hochvakuum an die Gefässwand zu verdampfen und dann nach Zulassen von Stickstoff nachzuprüfen, ob beträchtliche Adsorptionseffekte an diesem Metallspiegel auftreten. Wir konnten keine messbare Druckabnahme feststellen.

Zu 2.) In Uebereinstimmung mit Langmuir ergeben die Analysen auf Wolfram sowie die gemessene Stickstoffaufnahme das stöchiometrische Verhältnis $W : N_2 = 1 : 1$.

Zu 3.) Die am Glühdraht angelegte Spannung übersteigt in der Regel nicht 3 bis 4 Volt ; ein äusseres Feld war bei unseren Versuchen nicht vorhanden. Wir glauben daher nicht, dass eine wesentliche Beeinflussung der Reaktion durch Elektronenemission vorliegt. Es wäre in diesem Falle auch zu vermuten, dass die pro verdampfender Gewichtseinheit Wolfram verschwindende Stickstoffmenge

von der Temperatur des Glühdrahtes abhängen müsste, da mit deren Steigerung die Elektronenemission jäh ansteigt. Wir konnten aber eine solche Abhängigkeit nicht beobachten.

M. Schwab. — In einer englischen Arbeit sind Röntgenaufnahmen an Wolframnitrid veröffentlicht worden, das auf gleiche Weise hergestellt war, wie das Präparat von Herrn Frankenburger. Es ergab sich, dass das Diagramm sowohl von dem des metallischen Wolframs als von dem der Oxyde verschieden ist.

M. Damianovich. — Etant donné que le nitrure de tungstène trouvé par Langmuir a été contesté par Campbell, je pense qu'il serait nécessaire que l'auteur de l'important rapport bien fondé sur la théorie cinétique et soigné du point de vue expérimental entreprenne des investigations dans le but de déterminer directement la composition du produit et ses principales propriétés, surtout l'action de la température.

Comme M. Frankenburger a dit qu'il pense poursuivre ses expériences, je crois qu'il pourrait utiliser avec profit la méthode de décharge électrique à basse pression tout au moins en ce qui concerne le rendement.

DIE LICHTABSORPTION DER STARKEN ELEKTROLYTE (1)

VON

H. von HALBAN, (Frankfurt a. M.)

RÉSUMÉ. — L'absorption de lumière par les électrolytes satisfait strictement à la loi de BEER pour les grandes dilutions, au-dessus d'une certaine concentration, certains écarts se présentent et alors tout le spectre d'absorption change plus ou moins. Le même phénomène se produit après addition d'électrolytes non absorbants.

Les régularités que l'on a pu définir à l'aide de ces phénomènes, affirment que les changements dans les spectres sont causés en premier lieu par les changements discontinus des particules absorbantes, donc dus à des nouveaux genres de molécules ou d'ions. On admet que lors de la séparation partielle de l'eau d'hydration des ions, il se produit des molécules ionisés mais *non dissociés*. Dans le cas des acides forts, ce sont les sels d'hydroxonium non dissociés qui se forment d'abord, et après une nouvelle augmentation de contration c'est la molécule non dissociée de l'acide qui se forme lentement. Il est probable que le changement dans le spectre lié à l'accroissement de contration de l'électrolyte serait produit également par une variation continue de la particule qui se superpose au changement discontinu.

---

(1) Das diesem Vortrag zu Grunde liegende Tatsachenmaterial ist grösstenteils ausführlich in den Veröffentlichungen von H. v. HALBAN und L. EBERT, *Z. phys. Chemie*, **112**, 321 (1924) ; H. v. HALBAN, *Z. phys. Chemie*, **120**, 268 (1926) ; *Trans. Faraday Soc.*, **21**, 620 (1926) ; H. v. HALBAN und J. EISENBRAND, *Z. phys. Chemie*, **132**, 401, 433 (1928). (Druckfehlerberichtigung **133**, 476 ; **134**, 336) enthalten. Die beiden zuletzt genannten Abhandlungen werden im folgenden als I und II angeführt werden. Die Ergebnisse der inzwischen weiter fortgeschrittenen experimentellen Arbeiten und die Aussprache mi Fachkollegen gaben Veranlassung zu einer gegenüber I und II etwas geänderten Darstellung. Vgl. *Anm.* (1) S 82

Unsere Vorstellungen über den Zustand homogener Systeme gehen zunächst von der Voraussetzung aus, dass gewisse Eigenschaften additive Funktionen der Konzentrationen der einzelnen Molekülgattungen sind. Abweichungen von diesem Verhalten werden, wenn sie einen gewissen Betrag überschreiten, als scheinbar

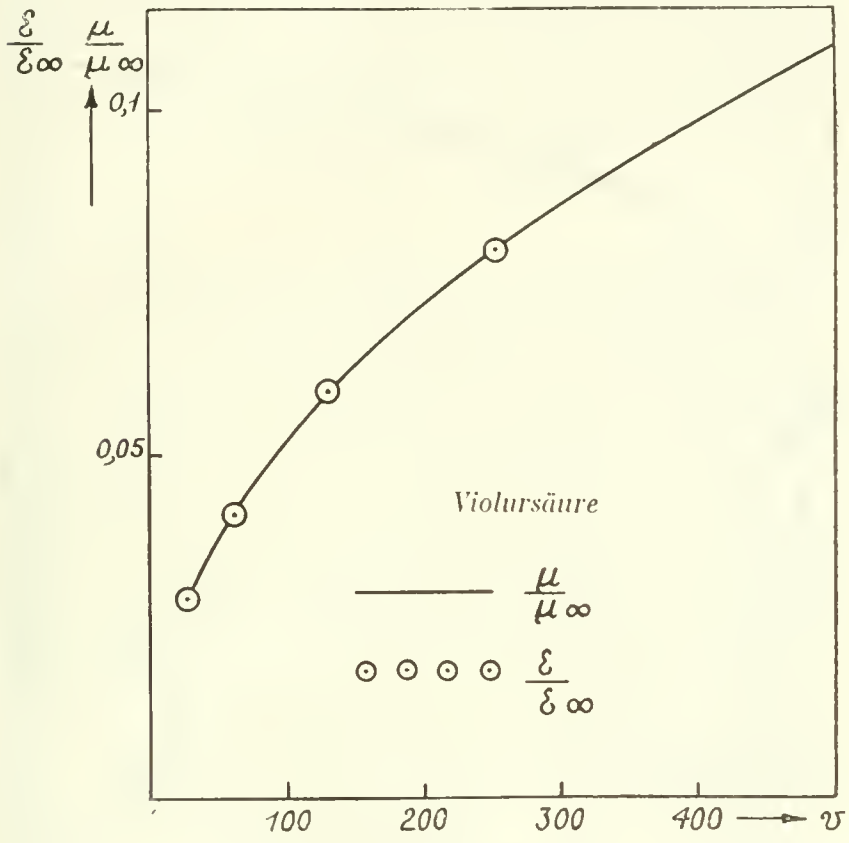


Fig. 1.

gedeutet, und auf Aenderungen in der Zuzammensetzung, auf die Existenz von Gleichgewichten zurückgeführt. Dem Schluss auf die Lage solcher Gleichgewichte liegt dann die Annahme zugrunde, dass tatsächlich für jede Molekülgattung die vorausgesetzte Beziehung zwischen der Konzentration und der betreffenden Eigenschaft gilt. In jedem solchen Falle erhebt sich die Frage, ob die Abweichungen vom additiven Verhalten gross genug sind,um in dem eben erwähnten Sinne gedeutet werden zu müssen, oder ob etwa

das einfache Gesetz tatsächlich für die einzelnen Molekülgattun-

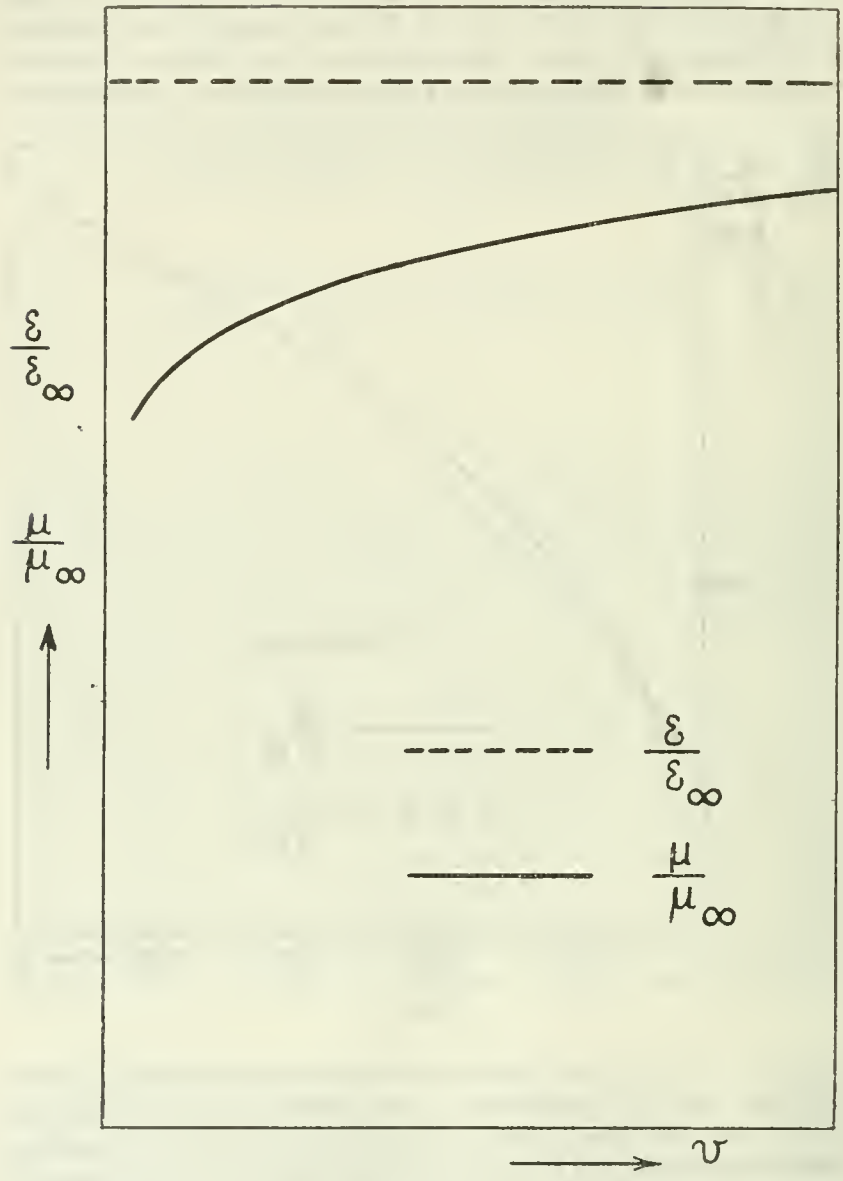


Fig. 2.

gen nicht gilt. Die Entscheidung dieser Frage wird um so chwieriger, Je mehr man sich von dem " verdünnten " Gebiet entfernt.

Die oben genannte Annahme wurde von der klassischen Theorie der elektrolytischen Dissoziation für die Licht absorption der starken Elektrolyte gemacht. Tatsächlich hängt auch der molekulare Extinktions-Koeffizient ε einzelner schwacher Elektrolyte in gleicher Weise von der Verdünnung ab, wie etwa die molekulare Leitfähigkeit μ. Die Deutung ist dann analog : Das oder die Ionen absorbieren merklich, während das nichtdissoziierte Molekül in dem in Betracht kommenden Spektralgebiet keine wesentliche Absorption aufweist. In Figur 1 sind auf der Abszissenachse die Verdünnungen in l/Mol, auf der Ordinatenachse die Werte von $\frac{\mu}{\mu_\infty}$ und $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_\infty}$ für die Violursäure nach den Messungen von DONNAN [1] aufgetragen.

Die von HANTZSCH [2] und von BJERRUM [3] beobachtete Tatsache, dass für gewisse starke Elektrolyte der molekulare Extinktions-Koeffizient in einem Konzentrationsbereich konstant ist, in welchem die molekulare Leitfähigkeit sich beträchtlich ändert (vgl. die schematische Darstellung in Figur 2), widersprach den oben angedeuteten Vorstellungen und führte BJERRUM dazu, dieses Verhalten als für starke Elektrolyte charakteristisch zu betrachten und aus ihm auf völlige Dissoziation zu schliessen. Der Gang der molekularen Leitfähigkeitsollte auf interionischen Kräften beruhen, durch welche die Lichtabsorption nicht beeinflusst würde. (Eigenschaften 1. und 2. Art). Es mag hier dahingestellt bleiben, ob die Konstanz des molekularen Extinktions-Koeffizienten bei komplexen Elektrolyten, wie sie HANTZSCH und BJERRUM untersucht hatten, wirklich streng erfüllt ist. Fest steht, dass eine etwaige Abhängigkeit von der Verdünnung, selbst bei relativ hohen Konzentrationen, und, wie wir feststellen konnten, auch in Gegenwart nichtabsorbierender Salze in hoher Konzentration, äusserst gering zu sein scheint.

Dehnt man aber die Untersuchung auf einfache (nicht komplexe)

[1] Vgl. F. G. DONNAN, *Z. phys. Chemie*, **19**, 465 (1896). Dort finden sich keine Angaben über die Werte der molekularen Extinktions-Koefizienten, da nur kolorimetrisch mit verdünnten Lösungen des Natriumsalzes verglichen wurde. Die in der Figur gegebenen Werte ergeben sich aber ohne weiteres aus den kolorimetrischen Vergleichsmessungen.

[2] *Ber.*, **41**, 1216, 4328 (1908) ; *Z. phys. Chemie*, **72**, 366 (1910) ; **84**, 330 (1913).

[3] *Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Skrifter* [7] **4**, 1 (1906) ; *Z. anorg. allgem. Chemie*, **63**, 140 (1909).

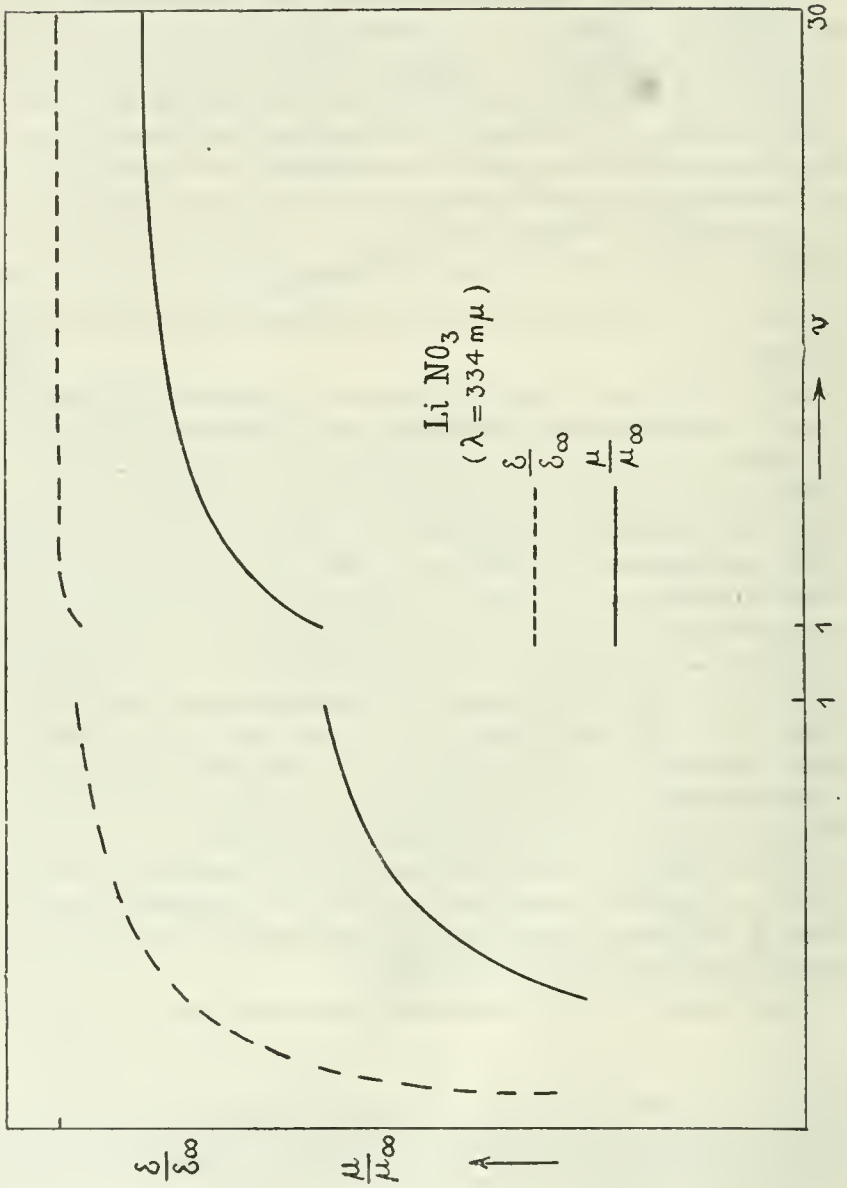


Fig. 3.

Elektrolyte aus, gelangt man zu einem wesentlich anderen Ergebnis (1).

Der Übersicht und Kürze halber wollen wir uns auf den Fall eines praktisch nicht absorbierenden Kations und eines absorbierenden Anions beschränken und für letzteres vor allem das Nitration heranziehen, über welches bisher die eingehendsten Untersuchungen vorliegen (2).

Im voraus ist zu betonen, dass alle im folgenden zu besprechenden Elektrolyte von einer gewissen Verdünnung an, wo die molekulare Leitfähigkeit noch konstant ist, dem Beer'schen Gesetz gehorchen, also konstanten molekularen Extinktions-Koeffizienten zeigen, mit anderen Worten, unterhalb einer gewissen Verdünnung verhalten sich wohl alle starken Elektrolyte wie die erwähnten komplexen Salze. Diese Grenze hängt naturgemäss von der Empfindlichkeit der verwendeten Messmethode ab, aber, um eine Vorstellung zu geben, können wir sagen, dass sie bei etwa 100 l /Mol liegt (3).

Oberhalb einer gewissen Konzentration aber zeigen derartige Salze Abweichungen vom Beer'schen Gesetz, die in ausgesprochen konzentrierten Lösungen sehr gross werden können. In Figur 3 sind die Daten für $LiNO_3$ wiedergegeben, wobei auf der Abszissenachse unterhalb $v = 1$ ein grösserer Massstab gewählt wurde.

Figur 4 gibt ein genaueres Bild des ersten Auftretens der Abweichungen für KNO_3 und $Ba(NO_3)_2$, aus dem zugleich hervorgeht, dass, je nach dem Kation, nicht nur die Grösse, sondern auch die Richtung der Abweichung bei einer bestimmten Wellenlänge verschieden sein kann.

Noch deutlicher kommt dieses unerwartete Verhalten der

(1) G. Magnanini hat bereits sehr früh (*Z. phys. Chemie*, **12**, 62 (1893)), gefunden, dass neutrale Salze, im Gegensatz zu schwachen Elektrolyten, dem Beer'schen Gesetz noch gehorchen, wo die molekulare Leitfähigkeit bereits beträchtlich unter den für unendliche Verdünnung geltenden Wert gesunken ist. Diese Beobachtungen wurden aber für falsch gehalten, weil sie der klassischen Dissoziations-Theorie widersprachen.

(2) Vgl. H. v. Halban und L. Ebert, *Z. phys. Chemie*, **112**, 321 (1924); G. Scheibe, *Ber*, **59**, 1321, 2606 (1926) (Dort findet sich auch eine Korrektur der Werte von v. Halban und Ebert für das Gebiet unterhalb 300 mμ. H. v. Halban, *Z. phys. Chemie*, **120**, 268 (1926); *Trans. Faraday Soc.*, **21**, 620 (1926) und besonders I und II.

In der Abhandlung II, Seite 402 wurden die Ergebnisse der Untersuchung von Scheibe über das NO_3', versehentlich unrichtig wiedergegeben. Tatsächlich beobachtete Scheibe, dass auch die kurzwellige Bande durch Salzzusätze beeinflusst wird und dass die bewirkte Verschiebung auch von dem Anion des Zusatzes abhängt.

(3) Vgl. H. v. Halban und L. Ebert, *Z. phys. Chemie*, **112**, 321, (1924). Ferner l. Das Tatsachenmaterial wurde inzwischen noch ergänzt.

Lichtabsorption zum Ausdruck, wenn man etwa einer verdünnten Lösung eines Nitrats ein in dem in Betracht kommenden Spektralgebiet nichtabsorbierendes Salz in hoher Konzentration zusetzt. Dieser Zusatz dürfte ja nach der BJERRUMSCH en Theorie der starken Elektrolyte keinen Einfluss auf die Lichtabsorption haben. Tatsächlich aber haben derartige Zuzätze einen sehr starken Einfluss, der einige 100% des molekularen Extinktions koeffizienten erreichen kann.

Aehnlich wie das Nitrat-Ion verhalten sich auch andere Anionen, z. B. Pikrat [1], Dinitrophenolat [1], Nitrit [2] und Jod-Ion [3].

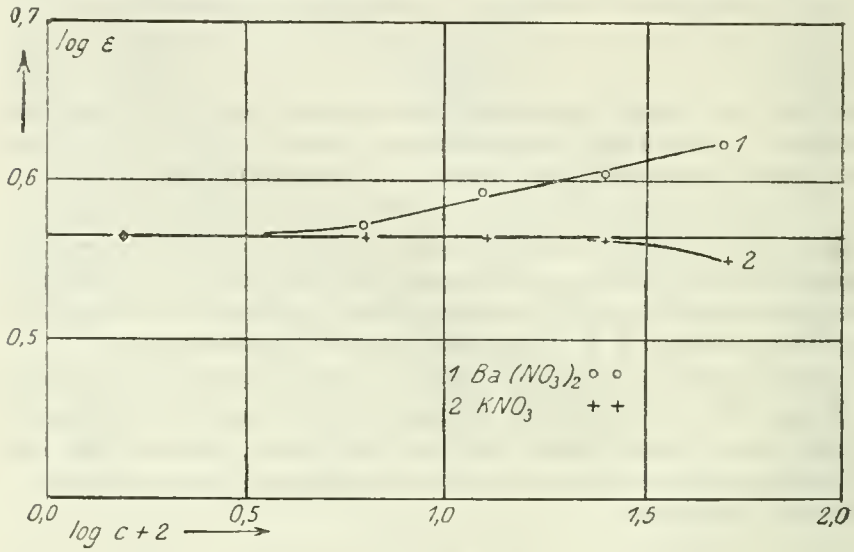


Fig. 4. — Prüfung des B. G. an $Ba(NO_3)_2$ und KNO_3 bei 280 mμ.

Um einen tieferen Einblick in die Natur dieser Effekte zu gewinnen, müssen wir die Beschränkung auf die Abhängigkeit des molekularen Extinktions-Koeffizienten von der Zusammensetzung des Systems bei *einer* Wellenlänge aufgeben und sehen, wie sich das ganze Absorptionsspektrum durch derartige Einflüsse ändert.

In den Figuren 5-9 sind einige Absorptionsspektren von verdünnten Lösungen von Alkalinitrat mit verschiedenen Zusätzen wiedergegeben. Auf der Abszissenachse ist die Wellenlänge, auf der Ordinatenachse der Logarithmus des molekularen Extinktions-

[1] H. v. HALBAN und L. EBERT, *Z. phys. Chemie*, **112**, 321 (1924).
[2] I. s. auch unten, Fig. 10.
[3] G. SCHEIBE, *Ber*, **59**, 1321 (1926).

Koeeffizienten aufgetragen. Die ausgezogene Kurve bedeutet immer das Spektrum der Lösung ohne Zuzatz.

Diese Figuren zeigen :

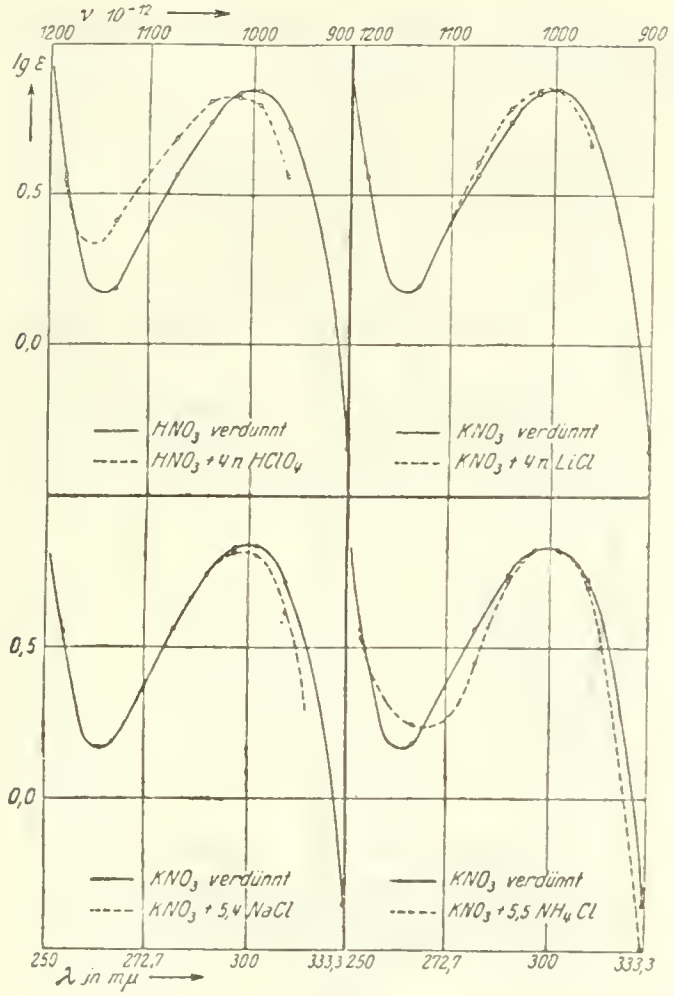


Fig. 5.

1° Alle Kationen, auch diejenigen der Alkalimetalle, geben einen Effekt ; die Reihenfolge der Lage des Maximums ist $Cs^{\cdot}$.....$Li^{\cdot}$.

2° Der Effekt des $Li^{\cdot}$ ist wesentlich höher als derjenige der anderen Alkalimetall-Ionen. Dies bezieht sich vor allem auf die horizontale Verschiebung. Vgl. auch Fig. 10, der die analoge Beeinflussung der Bande des NO_2' zu entnehmen ist.

Jeder Versuch einer Deutung dieser Effekte führt vor allem auf die eingangs angedeutete Frage : Nötigen die beobachteten Erscheinungen zu der Annahme der Bildung neuer Molekül (Ionen—)

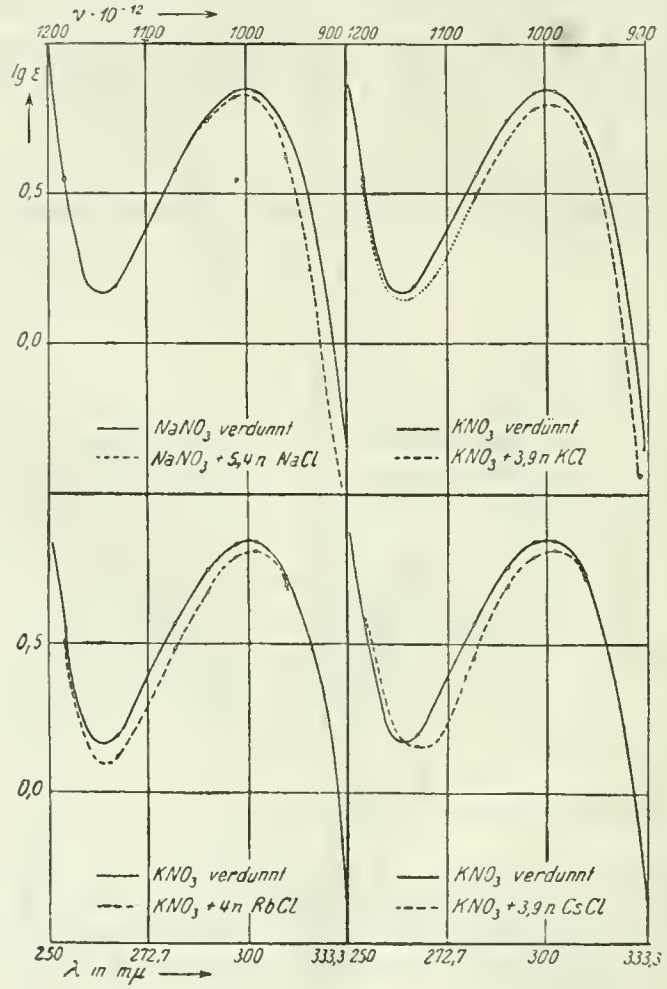


Fig. 6.

Gattungen, m. a. w., handelt es sich um eine diskontinuierliche oder kontinuierliche Aenderung der absorbierenden Teilchen (1).

(1) Es erscheint nicht überflüssig, darauf hinzuweisen, dass die Verschiebung, welche die Absorptionsbande einer verdünnten Nitratlösung, z. B. durch $CaCl_2$, in hoher Konzentration erfährt, im sichtbaren einer auffallenden Farbänderung entsprechen würde (Vgl. 1, Figure 10), und dass man gewohnt ist, solche Farbänderungen auf tiefgehende Aenderungen im Bau des Moleküls zurückzuführen.

Und in ersterem Falle : Handelt es sich *nur* um eine diskontinuierliche Aenderung ? Hier sind folgende Tatsachen von Bedeutung :

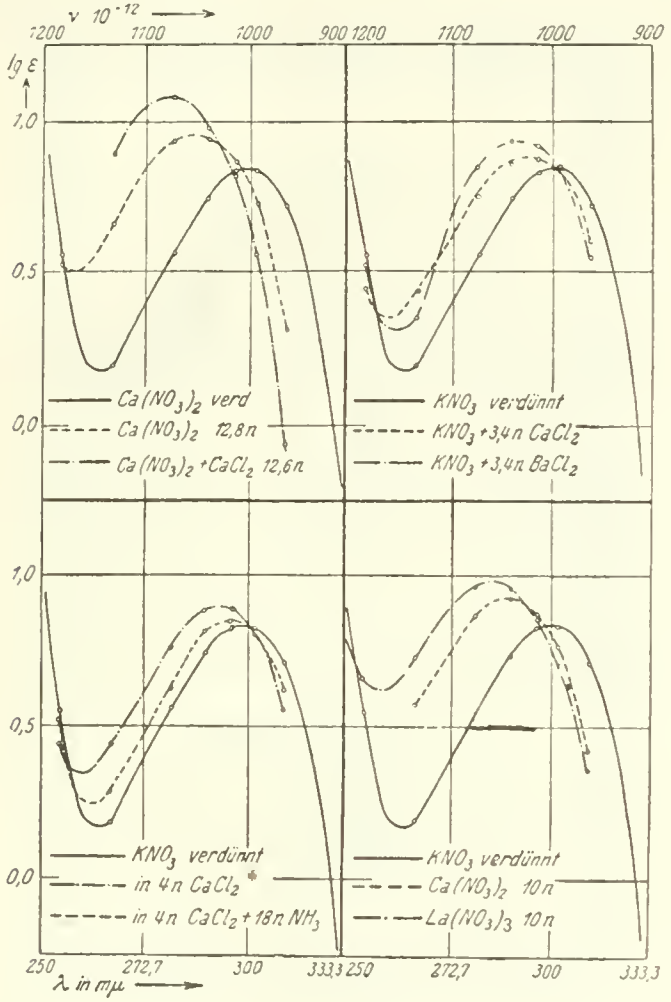


Fig. 7.

1° Jedes Kation bewirkt eine *spezifische* Veränderung des Absorptionsspektrums, d. h., es ist nicht möglich, z. B. je eine Konzentration einer Lösung von $CaCl_2$ und LiCl anzugeben, in denen das NO_3-Ion das gleiche Absorptionspektrum zeigt. (Verdünnte Lösungen von Nitrat in konzentrierten Lösungen dieser Chloride).

2° Das Anion hat anscheinend nur quantitativen Einfluss. (Gilt nur als erste Annäherung bei stark wirkendem Kation s. u.)
Z. B. zeigt das Nitration in einer etwa 6n $CaCl_2$-Lösung praktisch

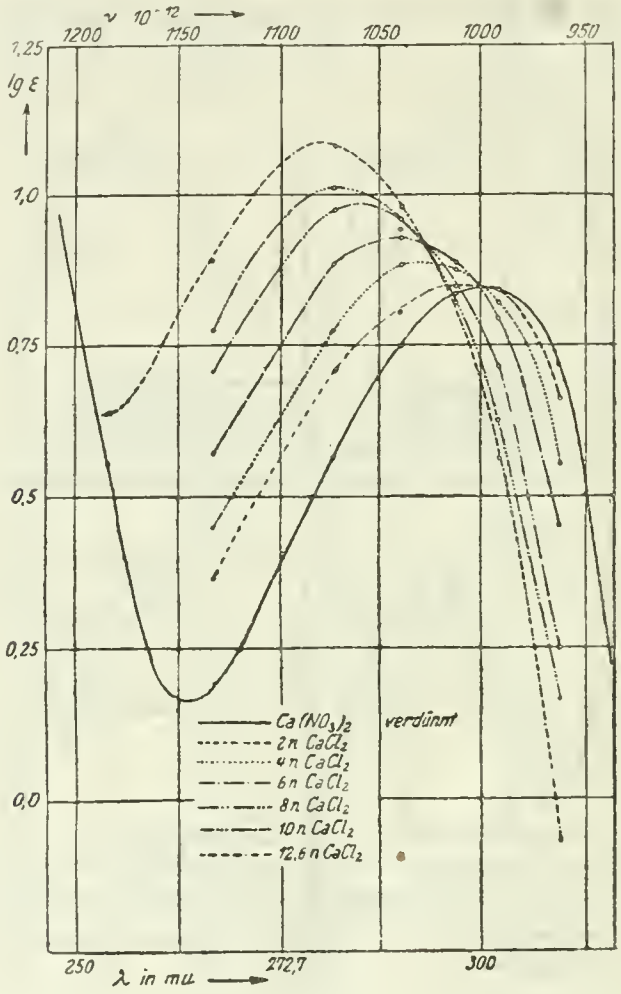


Fig. 8.

das gleiche Absorptionsspektrum wie in einer 10 n Ca $(NO_3)_2$-Lösung.

3° Wenn die durch ein bestimmtes Kation veränderten Absorptionsspektren das Spektrum der verdünnten Lösung schneiden, gehen, zum mindesten innerhalb eines beträchtlichen Konzentra-

tionsintervalles, alle Spektren durch den gleichen Schnittpunkt. (Unterliegt der gleichen Einschränkung wie 2) s. u.).

Das Auftreten eines solchen konstanten Schnittpunktes nun ist

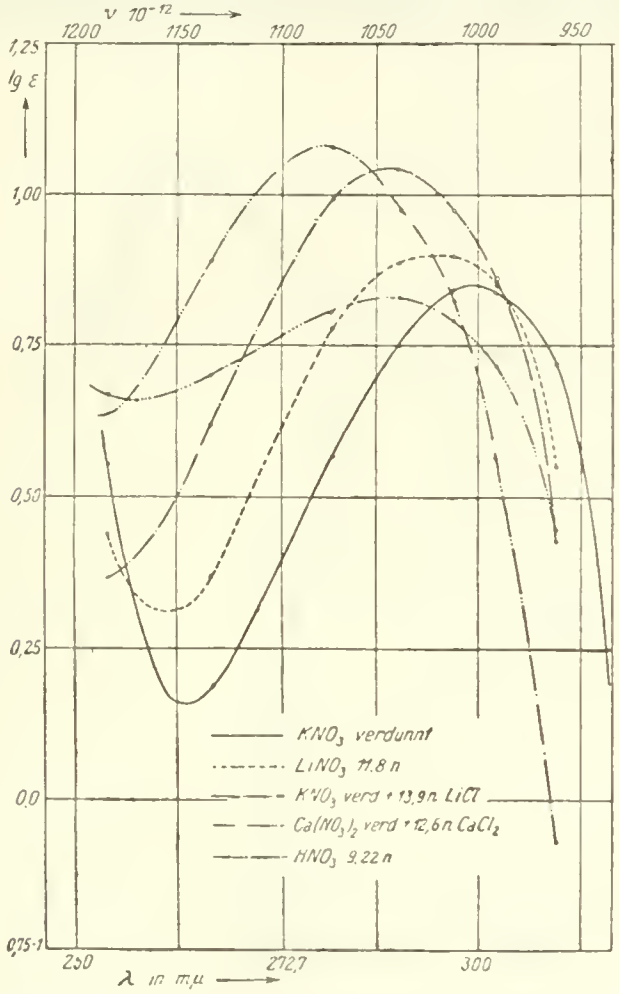


Fig. 9.

charakteristisch für Gemische aus zwei absorbierenden Molekül-Gattungen : Liegt ein solches Gemisch von zwei Stoffen vor, deren Spektren sich schneiden, müssen auch die Spektren aller Gemische durche diese Schnittpunkte gehen (1).

(1) Vgl. F. Weigert, *Optische Methoden in der Chemie*, S. 185, Leipzig 1927, und die dort angeführte Literatur

Umgekehrt müsste man es als einen wenig wahrscheinlichen Zufall betrachten, wenn in einem Falle, wo nicht Gemische aus

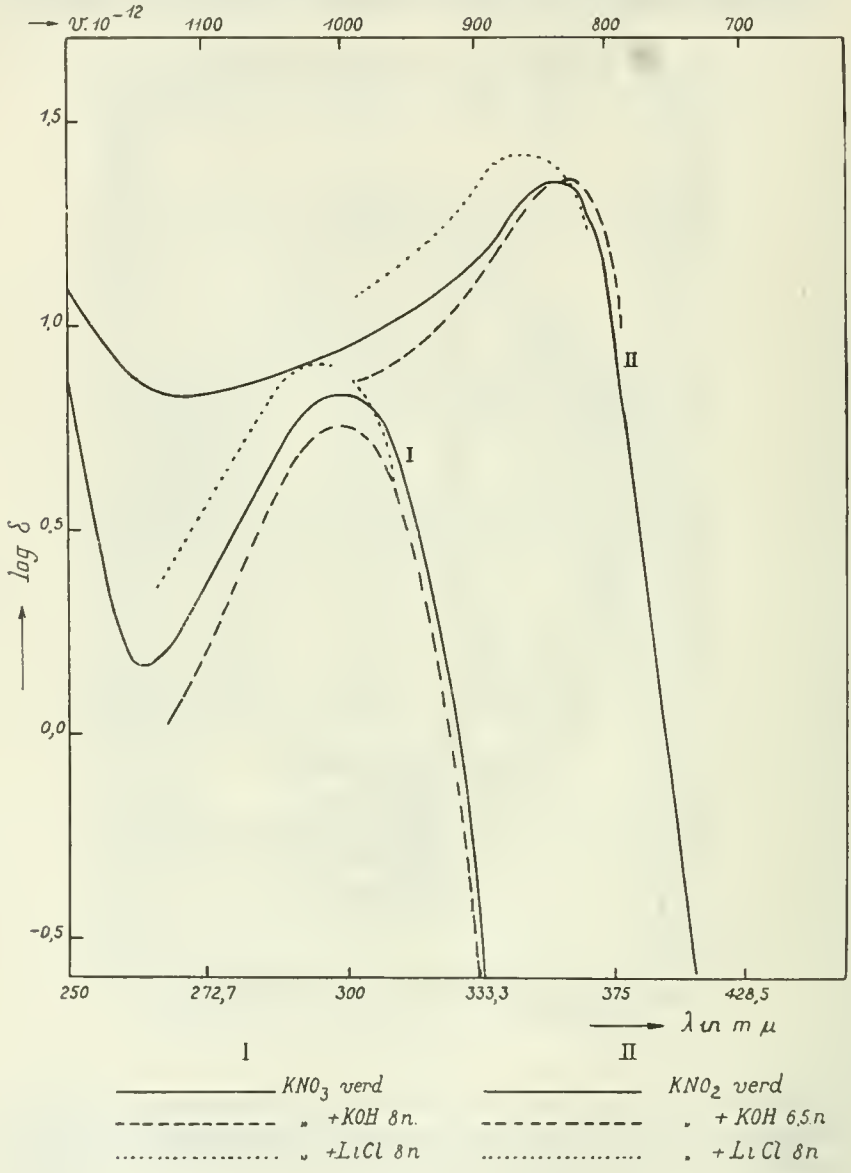


Fig. 10.

zwei definierten Formen, sondern kontinuierliche Übergänge vorliegen, ein solcher Schnittpunkt konstant bliebe.

Danach kann man wohl bei den starken Effekten ($Li^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, usw.) nicht an der Existenz eines diskontinuierlichen Vorganges, also an dem Auftreten neuer Teilchen, zweifeln.

Für die Frage, welcher Art solche Teilchen sein können, ist das Verhalten der entsprechenden starken *Säuren* von Wichtigkeit.

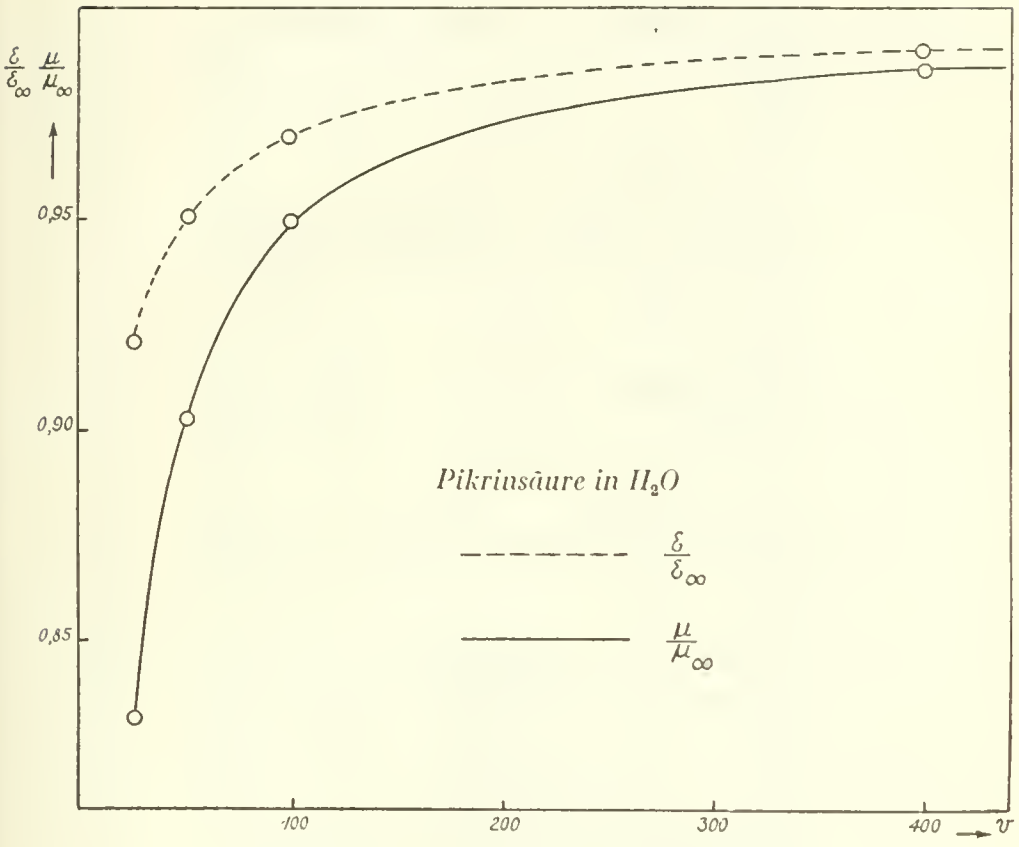


Fig. 10 A

Die Salpetersäure verhält sich nun durchaus wie die Nitrate, insbesondere das Lithium-Nitrat und das Calciumnitrat. Vgl. Fig. 11, 12, 13.

Nun läge es nahe, diese Erscheinung auf die Bildung nichtdissoziierter HNO_3-Moleküle zurückzuführen. Diese Deutung lässt sich aber mit Sicherheit ausschliessen. Es ist zu erwarten, dass das Spektrum dieser Moleküle demjenigen der Ester weitgehend ähnlich ist. Diese Annahme findet eine Bestätigung darin, dass

eine Lösung von Salpetersäure in Hexan tatsächlich ein solches Spektrum aufweist. Vgl. Fig. 14 A.

Man kann nun, wenn man die wässerigen Salpetersäurelösungen in dem Konzentrationsintervall zwischen 0 und 10 n als Gemische zweier im Gleichgewicht miteinander stehender Formen auffasst,

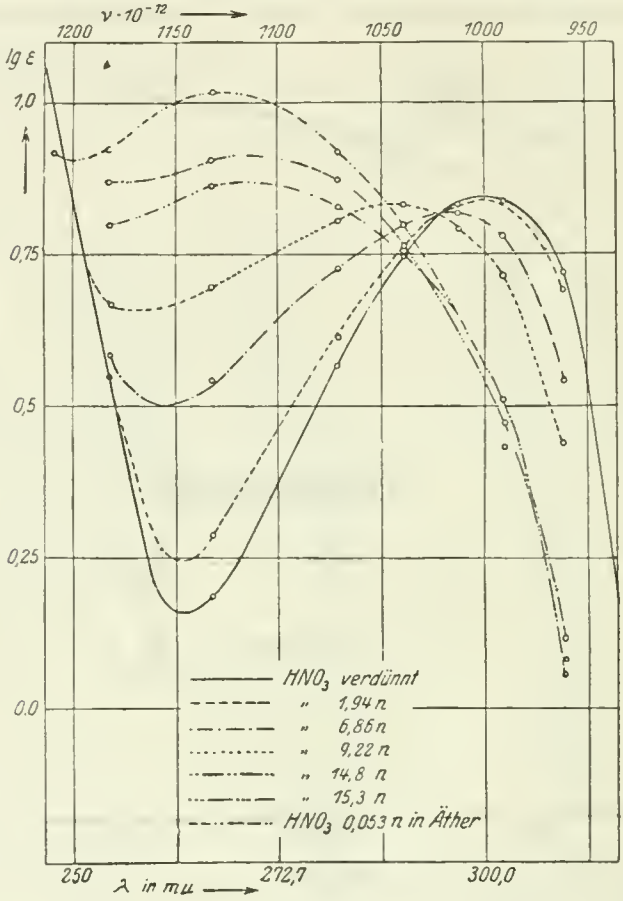


Fig. 11.

von denen die eine der verdünnten Lösung entspricht, nach einem Näherungsverfahren das Spektrum der zweiten Form konstruieren (1). Vgl. Fig. 14 B.

Dieses Spektrum unterscheidet sich grundsätzlich von dem des Esters, bezw. der Lösung von HNO_3 in Hexan, und umgekehrt kann man keinesfalls die Spektren der Lösungen in dem genannten

(1) Näheres II.

Bereich aus dem der verdünnten Lösung und einem dem zuletztgenannten Spektrum ähnlichen konstruieren. Ausserdem aber würde die Annahme beträchtlicher Bruchteile nichtdissoziierter Moleküle auch den Dampfdruckdaten widersprechen (1). Es mag darauf hingewiesen werden, dass selbst eine 0,05 n Lösung der Salpetersäure

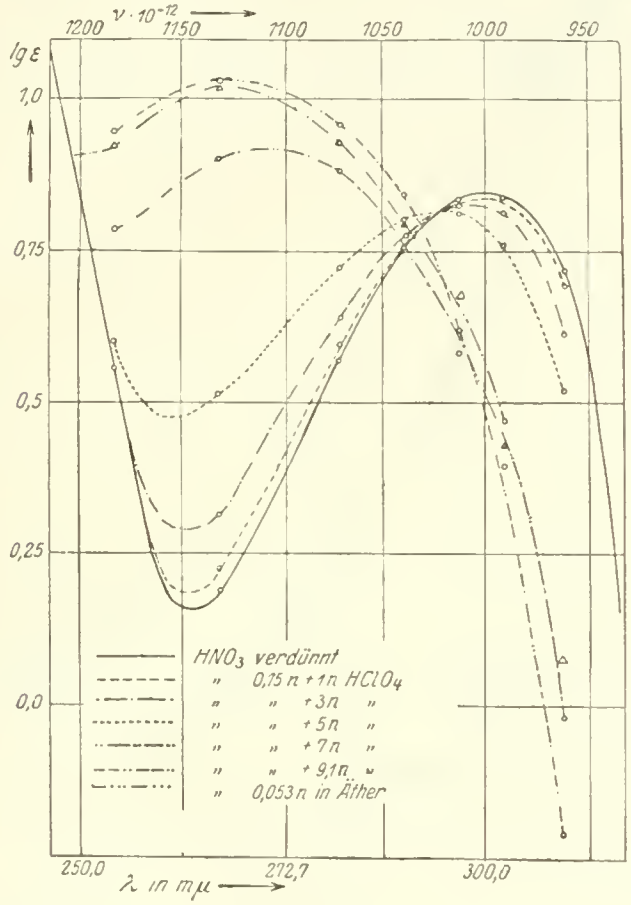


Fig. 12.

beim Neutralisieren mit Alkali noch einen sehr geringen, aber sicher nachweisbaren optischen Effekt gibt, also noch einen merklichen Bruchteil von Teilchen enthalten muss, die sich von dem in verdünnter Lösung vorhandenen NO_3' optisch unterscheiden, während, wie sich aus den Dampfdruckdaten ergibt, bei dieser Verdünnung

(1) Näheres II

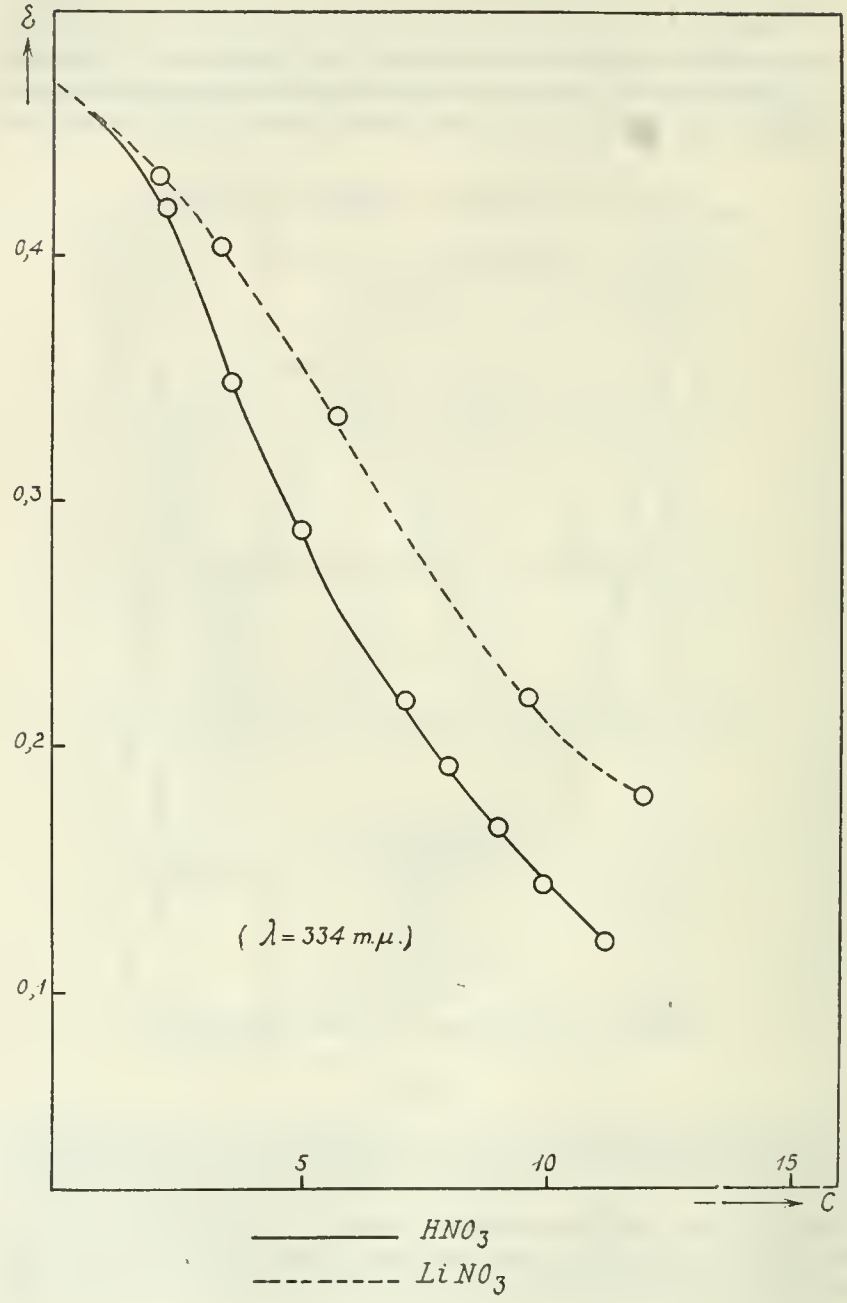


Fig. 13.

die Konzentration der nichtdissoziierten HNO_3-Moleküle von viel zu kleiner Grössenordnung sein muss, als dass sie sich in der Lichtabsorption bemerkbar machen könnte.

Man muss also die Spektren der Salpetersäure in diesem Konzentrationsbereich wohl in der gleichen Weise deuten, wie diejenigen

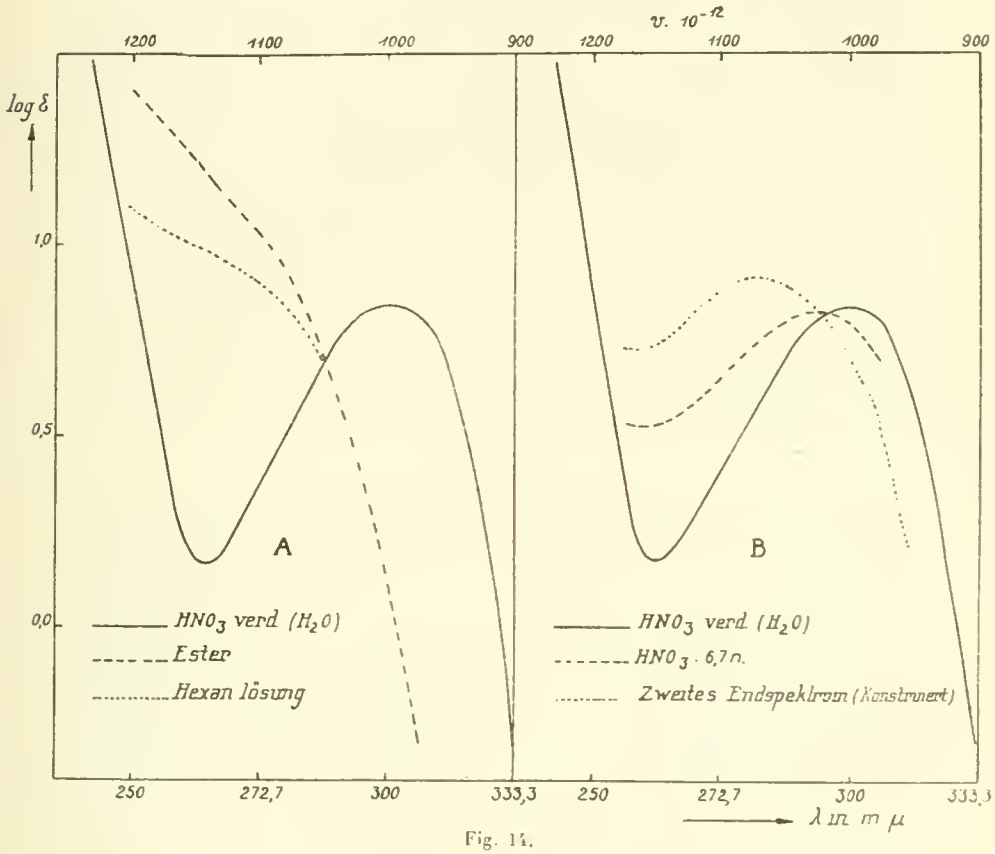


Fig. 14.

der konzentrierten Lösungen der Nitrate, bezw. der Lösungen mit entsprechenden Zusätzen.

So gelangt man zu dem Ergebnis, dass sich in den Lösungen derartiger starker Elektrolyte ausser den freien (hydratisierten) Ionen noch ein endlicher Bruchteil an Teilchen befindet, *die sowohl das Anion als das Kation enthalten*, (da sonst die oben hervorgehobene spezifische Wirkung des Kations nicht verständlich wäre).

Es könnten dann Anionen und Kationen entweder in äquivalenten oder nichtäquivalenten Mengen zusammengetreten sein,

sich also ein « nichtdissoziierter Anteil » (1) oder komplexe Ionen gebildet haben (2). Eine eindeutige Entscheidung hierüber erscheint vorläufig nicht möglich, die einfachere Annahme der Verbindung äquivalenter Mengen, für die verschiedene Gründe sprechen, soll deshalb vorläufig vorgezogen werden.

Ueber die Beschaffenheit solcher Gebilde lässt sich auf Grund der Spektren sagen, dass das Anion, im Vergleich zu dem Zustand, in dem es sich als « freies » Ion befindet, eine beträchtliche Deformation erfahren hat, die aber andererseits *wesentlich* geringer ist, als im nichtdissoziierten Säuremolekül (HNO_3) und im Ester. M. a. W., der Zustand in dem sich bei diesen nichtdissoziierten Teilchen das Anion befindet, steht dem näher, in welchem es sich im freien. Ion befindet, als demjenigen, den es im nichtdissoziierten Säuremolekül hat. Die auffallende Tatsache, dass das $Li^{\cdot}$ eine besonders starke Veränderung des Spektrums hervorbringt, ist nur zu verstehen, wenn man annimmt, dass sich in den nichtdissoziierten Teilchen zwischen dem Kation und dem NO_3' keine Wassermoleküle mehr befinden (3), denn das $Li^{\cdot}$ ist im hydratisierten Zustande sehr gross, im wasserfreien aber klein (4).

(1) In I und II wurde nicht von einem «nichtdissoziierten Anteil» sondern, im Anschluss an Bjerrum (*Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Math.-fys Medd.*, Kl. 7, N°9, 3 (1926) von « assoziierten Ionenpaaren » gesprochen, trotzdem die dort vertretene Anschauung über die Bjerrums hinausgeht : Es werden dort, im Gegensatz zu Bjerrum definierte Verbindungen angenommen. Dies geschah, um deutlich zum Ausdruck zu bringen, dass nicht an undissoziierte Moleküle von der Art des Ester-Moleküls, sondern an Gebilde gedacht wurde, die aus Ionen bestehen. Man kann aber wohl heute bereits von einem « nichtdissoziierten Anteil » sprechen ohne ein Missverständnis befürchten zu müssen. Die Betrachtungsweise, zu der uns das Studium der Absorptionsspektren geführt hat, stimmt im wesentlichen mit derjenigen überein, zu der bereits vor uns K. Fajans auf Grund seines refraktometrischen Materials gelangt ist. Vergl. K. Fajans, *Trans. Faraday Soc.*, **23**, 365 (1927) un die Diskussionsbemerkung S. 376, ferner K. Fajans, H. Konner und F. Geffcken, *Z. Elektrochem.*, **34** I (1928). Die in den Veröffentlichungen I und II gebrauchte Schreibweise für diese Gebilde, z. B. Li : NO^3', H^3O : NO^3', kann unverändert beibehalten werden. In derartigen « Ionen-Molekülen » wird sich das Anion in einem Zustand befinden, der dem im Kristallgitter des wasserfreien Salzes jedenfalls näher steht, als dem des « freien » hydratisierten Ions in verdünnter Lösung. Ganz können allerdings die beiden zuerst genannten Zustände nicht übereinstimmen, da ja die deformierenden Kräfte, die in den beiden Fällen auf das Anion wirken, verschieden sind, (vgl. auch unten S. 84, bezüglich der Wirkung des Lösungsmittels).

(2) Die Annahme komplexer Ione in konzentrierten Lösungen starker Elektrolyte, insbesonders HCl, wurde schon von Drucker vertreten : *Z. phys. Chemie*, **111**, 1, (1924).

(3) Dieses Ergebnis stimmt mit demjenigen überein, zu dem K. Fajans auf Grund seines refraktometrischen Materials gelangt ist. (*Z. Elektrochem.*, **34**, 1 (1928).

(4) Vgl. N. Bjerrum, *Z. anorg. allgem. Chemie*, **129**, 334, (1923).
K. Fajans, *Z. phys. Chemie*, **130**, 724, (1927).

Beim $Ca^{\cdot\cdot}$, wo oberhalb einer gewissen Konzentration die Spektren nicht mehr durch den gemeinsamen Schnittpunkt gehen (vgl. Fig. 8), würde dem entsprechend zunächst *ein* NO_3', dann ein zweites, unter Verdrängung des Wassers, sich in « erster Sphäre » an das Kation anlagern. Auch bei der Salpetersäure gehen die Spektren oberhalb eines gewissen Konzentrationsbereiches nicht mehr durch den konstanten Schnittpunkt (vgl. Fig. 11, 12) : Dort entstehen zunächst Teilchen, die aus einem $H_3O^{\cdot}$ und einem NO_3' bestehen, zwischen denen sich kein Wasser mehr befindet, während erst in sehr konzentrierten Lösungen in merklichem Masse durch Verdrängung auch des im $H_3O^{\cdot}$ enthaltenen Wassermoleküls H. sich unmittelbar mit dem NO_3' zum nichtdissoziierten HNO_3-Molekül vereinigt.

Man kann, worauf hier nicht näher eingegangen werden soll, die Lage der Gleichgewichte innerhalb mehr oder weniger engen Grenzen festlegen (1).

Dabei lässt sich aber mit Sicherheit feststellen (2), dass die beobachteten spektralen Änderungen auf diese Weise nicht *restlos* erfasst werden können. M. a. W., man kann mit der Annahme, dass sich in einem bestimmten Konzentrationsbereich nur *eine* Deformationsstufe bildet, und dass im übrigen für alle Molekül-bezw. Ionengattungen das Beer'sche Gesetz bis in so hohe Konzentrationen *streng* gilt, die Absorptionsspektren nicht quantitativ (3) darstellen.

Dass sich in so konzentrierten Lösungen auch der molekulare Extinktionskoeffizient jeder einzelnen Molekül-oder Ionengattung ändert, kann nicht überraschen. Man muss bei der Beurteilung dieser optischen Effekte drei Faktoren unterscheiden :

1°) Ist für jedes Kation die Grösse des nichtdissoziierten Anteils, der sich bei gegebener Konzentration bildet, ein anderer ;

2°) entspricht der Bildung des nichtdissoziierten (Ionen-) Moleküls aus den freien (hydratisierten) Ionen in jedem Falle ein verschieden grosser Effekt, und

3°) muss man bei so hohen Konzentrationen für jede einzelne Molekül-bezw. Ionen-Gattung mit Abweichungen vom Beer'schen Gesetz rechnen.

Diese zuletztgenannten Abweichungen wären als Lösungsmilttel-

(1) Vgl. II, 446-447.
(2) Diese Messungen wurden nach Abschluss von I und II durchgeführt.
(3) Vgl. unten S. 84.

effekt zu betrachten : Die Aenderung des Extinktionskoeffizienten einer bestimmten Molekül-oder Ionen — Gattung wird in jedem Falle durch eine Aenderung des Mediums bewirkt, einmal dadurch, dass man von einer verdünnten zu einer konzentrierteren Salzlösung (1) ein anderes Mal dadurch dass man z. B. von Wasser zu Alkohol übergeht.

Die Wirkung der Kationen $Cs^{\cdot}$.. $K^{\cdot}$ ist, im Vergleich zu jener von Ionen wie $Ca^{\cdot\cdot}$ und $Li^{\cdot}$, geringer, einmal, weil bei den zuerstgenannten Ionen, besonders im Vergleich zum $Ca^{\cdot\cdot}$, der nichtdissoziierte Anteil kleiner ist, dann aber auch, weil seiner Bildung ein wesentlich geringerer optischer Effekt entspricht. Der in einer konzentrierten Salzlösung stets auftretente Lösungsmitteleffekt, wird sich deshalb im Falle von Ionen wie $K^{\cdot}$, $Cs^{\cdot}$ oder $Na^{\cdot}$ deutlich geltend machen, während er im Falle von Ionen wie $Ca^{\cdot\cdot}$, $Li^{\cdot}$ und $H_3O^{\cdot}$ durch den viel grösseren optischen Effekt der Bildung des nichtdissoziierten Anteils überdeckt wird.

So erklärt es sich, dass der « Lösungsmitteleinfluss » im Falle von Kationen wie $Ca^{\cdot\cdot}$, $Li^{\cdot}$, $H_3O^{\cdot}$ sich nur darin äussert, dass, wie oben erwähnt, der einfache Ansatz nicht zur quantitativen Übereinstimmung mit den Messungsergebnissen führt, während beim $Na^{\cdot}$,

(1) Dass die quantitative Ableitung der Gleichgewichte aus der Lichtabsorption — und umgekehrt — im Falle der Violursäure (vgl. oben Figure 1) und der Pikrinsäure (vgl. H. von Halban und L. Ebert, *Z. phys. Chemie*, **112**, 359 (1924) ohne merklichen Fehler gelingt, nicht aber bei der Salpetersäure, erscheint so verständlich : Im Falle der zuerstgenannten Säure liegen die Gleichgewichte so, dass durch Bildung der nichtdissoziierten Sänremoleküle schon genügend grosse optische Effekte in einem Konzentrationsgebiet auftreten ($10^{-3}\,n$, bei Pikrinsäure noch kleiner) wo das Medium noch nicht verändert erscheint. (In Fig. 10 A sind auf Grund der Messungsergebnisse von H. v. Halban u. L. Ebert die Werte für $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_\infty}$ und nach den dort diskutierten Messungen von *Neale* die Werte für $\frac{\mu}{\mu_\infty}$ in Abhängigkeit von der Verdünnung aufgetragen. Um den Unterschied deutlich zu machen, ist für die Ordinaten ein entsprechend grösserer Masstab gewählt).

Bei so starken Säuren wie HNO_3 dagegen erreicht der durch Bildung des nichtdissoziierten Anteils des Hydroxoniumsalzes bedingte optische Effekt eine genügend genau messbare Grösse erts bei Konzentrationen, wo sich bereits die Anderung des Mediums stark geltend macht.

Dagegen ist die *Ionenkonzentration* im Falle der Pikrinsäure immerhin schon so gross, dass die Leitfähigkeit usw. bereits den interionischen Kräften unterliegen, während die Lichtabsorption noch ein richtiges Mass für die Ionenkonzentration darstellt.

In diesem Zusammenhange sei an die. Tatsache erinnert, (vgl. oben Figure 5) dass das NH_4', besonders in der Gegend des Maximums der Bande, selbst in hoher Konzentration kaum eine Wirkung ausübt. Dieses Verhalten zeigt wohl am besten, wie unempfindlich die Lichtabsorption gegen interionische Kräfte an sich sein kann.

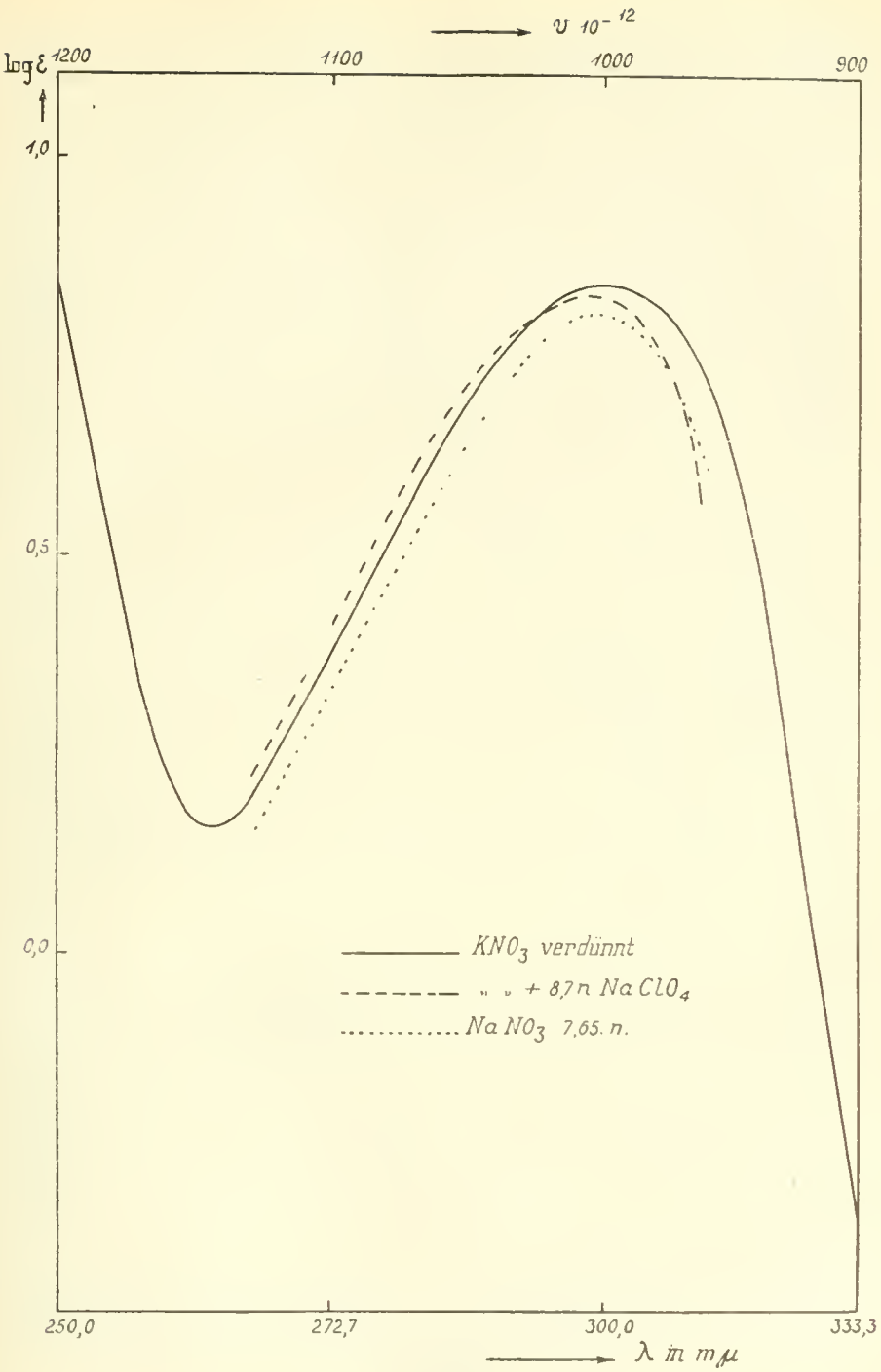

ν 10⁻¹²
log ε
1200
1100
1000
900
1,0
0,5
0,0
KNO3 verdünnt
" " + 8,7 n NaClO4
NaNO3 7,65. n.
250,0
272,7
300,0
333,3
λ in mμ

Fig. 15.

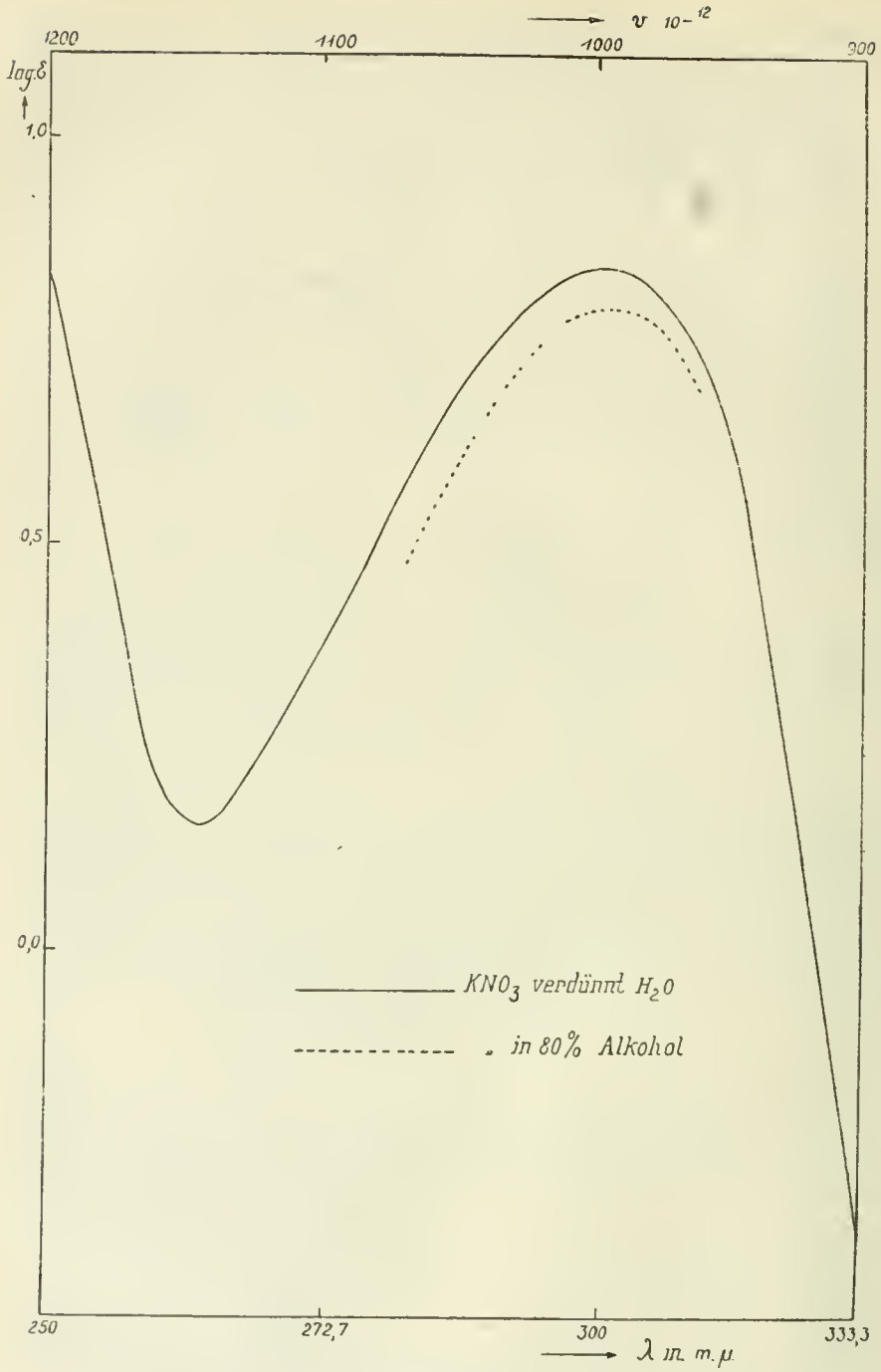

ν 10-12
1200
1100
1000
900
lag ε
1,0
0,5
0,0
KNO3 verdünnt H2O
„ in 80% Alkohol
250
272,7
300
333,3
λ in m.μ

Fig. 16.

wo er offenbar bereits von gleicher Grössenordnung ist wie der Einfluss der Bildung des nichtdissoziierten Anteils, der oben (S. 74) unter 2) angeführte Satz seine Gültigkeit verliert. Wie Figur 15 zeigt, bewirkt ein Zusatz von $NaClO_4$ (auch von NaCl) eine Verschiebung der Bande, wie sie nach der Stellung des $Na^{\cdot}$ unter den Alkalimetallen zu erwarten ist (vgl. oben S. 71), während NaOH oder Erhöhung der Konzentration des $NaNO_3$ nur eine allgemeine Verringerung der Absorption bewirkt (1). Praktisch den gleichen Effekt hat auch Ersatzdes Wassers durch wässerigen Alkohol (Fig. 16).

Dass die Deformation bei der Bildung nichtdissoziierter Moleküle wie KNO_3 oder $CsNO_3$ beträchtlich kleiner ist, als bei der Bildung von $LiNO_3$, ist wahrscheinlich ausser auf die verschiedenen Grössen der Kationen auch auf ihre verschiedene Deformierbarkeit zurückzuführen (2).

Dies wird noch wahrscheinlicher durch das Ergebnis der Versuche, bei denen als Zusatz Salze absorbierender Kationen verwendet wurden. (Vgl. I, Tabelle 9).

So hat 0,5 n $CuSO_4$ bei NO_3' nur eine sehr geringe Wirkung, während in der gleichen Konzentration der Effekt des $Ba^{\cdot\cdot}$ (vgl., I Tabelle 8, Fig. 6) (3) beträchtlich grösser und entgegengesetzter Richtung ist. Andererseits ist für das $Cu^{\cdot\cdot}$ in diesem Konzentrationsbereich das Beer'sche Gesetz bereits in weitgehendem Masse ungültig (4).

Man gelangt so auf Grund der Gesamtheit der Erfahrungstatsachen zu der folgenden Reihenfolge der Deformierbarkeiten :

$$Cu^{\cdot\cdot}, Ni^{\cdot\cdot} > NO_3' > Ca^{\cdot\cdot}, Ba^{\cdot\cdot}$$
$$K^{\cdot}, Rb^{\cdot}, Cs^{\cdot}, NH_4^{\cdot}, (Na^{\cdot}) > NO_3' > (Na^{\cdot}, Li^{\cdot}$$

(1) Dass auf der kurzwelligen Seite der Bande $NaClO_4$ und NaOH Effekte entgegengesetzter Richtung bewirken, ist durch sorgfältige Differenzmessungen sichergestellt. Vgl. über solche Differenzmessungen H. v. Halban und J. Eisenbrand, *Z. wiss. Phot.*, **25**, 138 (1928).

In I und II wurden für $LiNO_3$ und HNO_3 die Dissoziationsgleichgewichte aus den Spektren nach einem Näherungsverfahren ermittelt, aber bereits darauf hingewiesen, dass die dort gemachten sehr einfachen Annahmen wahrscheinlich nicht zur restlosen Darstellung der Tatsachen genugen dürften und dass eine Nachprüfung auf Grund unmittelbarer Differenzmessungen beabsichtigt sei. (Vgl I, 415, 418 Anm. 4, 421. II, 444). Die Nachprüfung hat nun ergeben, dass man zu verschiedenen Werten für die Assoziations — bzw. Dissoziationsgrade gelangt, je nachdem, welche Wellenlänge man zugrunde legt. Die entsprechenden Differenzen in den molekularen Extinktionskoeffizienten sind klein und entsprechen nach Grössenordnung und Richtung dem oben erwähnten « Lösungsmitteleffekt ».

(2) Vgl. K. Fajans, *Naturwiss*, **11**, 166, 1923.

(3) I, Figur 6, ist identisch mit der oben gegebenen Fig. 4.

(4) Vgl. H. Ley und R. Mucke, *Z. physik. Chemie*, **111**, 385 (1925).

Die Deformierbarkeit des NO_3' wäre damit etwa von der Grösse derjenigen des $Na^{\cdot}$ oder $K^{\cdot}$, während andere Anionen nach FAJANS, im Vergleich zu den Kationen, viel stärker deformierbar sind. Dies würde mit ähnlichen über das Nitrat-Ion bekannten Tatsachen übereinstimmen (1).

(1) K. FAJANS, *Naturwiss*, **11**, 165 (1923), wo NO_3 als eines der wenigst deformierbaren Anionen aufgefasst wird.

RETARD DE LA FLUORESCENCE DE LA VAPEUR DU MERCURE

PAR M.

S. Pienkowski (Varsovie)

Résumé. — On sait que par les différentes méthodes on a pu montrer que dans un ensemble d'atomes excités soit optiquement soit par la voie électrique, l'état d'excitation ne disparaît pas instantanément, mais persiste un certain temps. Sa disparition est signalée par exemple par l'émission de l'énergie rayonnante qui se trouve ainsi retardée par rapport à l'excitation. Mais les mesures du temps θ de persistance d'un certain état d'excitation ont mis en évidence, selon les cas, des différences notables. Ainsi dans les expériences où nous avons, ou plutôt nous croyons avoir à faire avec un phénomène élémentaire, comme par exemple dans les remarquables expériences de Wien la durée de l'émission est de l'ordre de 10^{-8} sec. D'autre part, on obtient un temps de même ordre de grandeur dans le phénomène beaucoup plus complexe de la fluorescence de la vapeur d'iode par exemple ou même de celle des liquides.

Nombreux sont cependant les cas où on a pu constater les persistances d'un état d'excitation jusqu'à 10^{-3} sec. ; il suffit de rappeler entre autres les travaux de Dorgelo, Meissner, Frebichs, Asterblum. L'analyse de certains cas a permis de mettre en évidence un état particulier des atomes se distinguant par une longévité extraordinaire — les états métastables. Il est cependant certain que d'autres causes amenant une longue persistance de certains états dans une masse gazeuse interviennent.

En particulier dans la diffusion de la radiation de résonance étudiée par Wood, Compton, Milne, Zemansky et autres, nous avons, par une sorte de diffusion des photons, la transmission de l'état d'excitation par l'intermédiaire des atomes. De cette façon la durée de vie d'un état est fortement prolongée sans que la vie moyenne d'un atome dans cet état soit rendue plus longue.

Dans la fluorescence indirecte (Cario et Franck) nous trouvons l'exemple d'une autre forme de la transmission d'un état d'excitation d'un atome à un autre. Dans ce cas l'énergie d'excitation est cédée à un atome étranger non pas par l'émission et l'absorption d'un photon mais bien par choc. Dans d'autres cas la succession de plusieurs phénomènes élémentaires amène le retard dans l'apparition du dernier que l'on observe. Il en est ainsi par exemple dans le phénomène d'excitation des vapeurs de métaux par les atomes excités de He ou Ne observés dernièrement à maintes reprises (par Frerichs en particulier) ou de Hg étudié par Lord Rayleigh et Narkievicz Dans ces cas on peut constater l'existence de l'état d'excitation longtemps après l'action directe du facteur excitateur, mais on ne peut pas en déduire que c'est un atome particulier qui conserve aussi longtemps sa déformation.

Un cas particulier et fort intéressant est celui que nous trouvons dans la luminescence de la vapeur de mercure. Sa luminescence verte bien connue, excitée optiquement, a une durée très longue — atteignant 10^{-3} sec. On peut montrer de plus qu'elle n'apparaît qu'avec un certain retard par rapport à l'excitation. C'est ce phénomène du retard observé pour la première fois par Wood (1) qui a été étudié et qui fait le sujet principal de la présente communication (2). Le cas de la luminescence de la vapeur du mercure qu'il est possible d'exciter, outre la fluorescence verte à spectre de bandes de mercure moléculaire, présente une fluorescence à spectre des raies de mercure atomique dont le retard τ est très faible (en tout cas $\tau < 10^{-7}$ sec.).

---

1. Un jet vertical de vapeur de mercure (3) en mouvement (de vitesse atteignant 250 m. sec.$^{-1}$) a été éclairé par la lumière d'une étincelle condensée (électrodes en Al), qui excite la luminescence verte ; cette dernière n'apparaît nettement qu'à un niveau plus élevé. Les mesures des longueurs moyennes de l'espace (quasi obscur) séparant, dans l'axe du jet, le niveau d'excitation de la zône luminescente à des vitesses et à des densités différentes de la vapeur, combinées avec les mesures de la vitesse de cette dernière, permettent de déterminer le temps moyen τ du retard. Ce temps s'est montré variable avec la densité de la vapeur : tout accroisse-

(1) R. W. Wood, *Proc. Roy. Soc.*, **99**, 362, 1921.

(2) Voir la bibliographie :
Léon Bloch, *Ionisation et résonance des gaz et des vapeurs*, chap. IV et V.
Peter Pringsheim, *Fluoreszenz und Phosphoreszenz*, 3 Aufl.
ainsi que les indications dans les publications qui suivent.

(3) S. Pienkowski, *Bull. de l'Acad. Pol. des Sc. et des Lettres* (Cracovie), juin 1928.

ment de cette dernière amène la diminution du premier. Sa valeur a été trouvée égale à

$$\tau = 2{,}4 \cdot 10^{-5} - 5{,}1 \cdot 10^{-5} \text{ sec.}$$

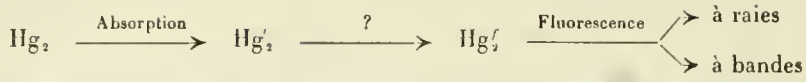
Les photographies de la luminescence prises en lumière monochromatique à travers les écrans colorés et surtout l'étude microphotométrique des plaques ainsi obtenues ont permis de mettre en évidence les variations de l'intensité de la luminescence avec le temps. Les courbes microphotométriques montrent qu'à partir du moment d'excitation, l'intensité de la luminescence tout d'abord croît progressivement, passe par un maximum et ensuite diminue graduellement. La rapidité de l'accroissement de l'intensité de la luminescence, ainsi que celle de son extinction est d'autant plus grande que la densité de la vapeur est plus forte. Le maximum d'intensité est atteint après un temps τ_1 qui diminue à mesure que la densité de la vapeur croît.

$$\tau_1 = 4{,}2 \cdot 10^{-5} - 15{,}9 \cdot 10^{-5} \text{ sec.}$$

Ces particularités montrent l'existence d'une évolution de la molécule de mercure, évolution qui précède l'émission de la luminescence. De l'étude du spectre d'absorption de la vapeur du mercure ainsi que de celle du domaine spectral d'excitation de la luminescence en question il résulte que c'est l'absorption par les molécules et non pas par les atomes de mercure qui constitue le phénomène primaire de l'excitation.

Remarquons d'autre part que les bandes continues d'émission n'apparaissent pas dans l'absorption, ce qui indique que la luminescence en question n'est pas le résultat immédiat de la modification inverse à l'absorption. L'existence d'un maximum d'intensité de la luminescence déplacé par rapport au niveau d'excitation montre également qu'un tel passage direct n'a pas lieu certainement ; la variation de l'intensité serait alors représentée par une fonction exponentielle ayant son point le plus élevé au niveau d'excitation. La molécule qui émet la lumière de fluorescence n'est pas dans le même état d'excitation auquel elle a été amenée par l'absorption de la lumière excitatrice. Entre la déformation de la molécule qui accompagne l'absorption de cette lumière et celle liée à l'émission de la fluorescence il doit donc s'intercaler une déformation supplémentaire qui amène la molécule de l'état excité par l'absorption (Hg_x') à l'état dans lequel elle est capable

de fluoriser (Hg_x^f). Le schéma suivant indique une telle évolution :



Mais de plus les courbes microphotométriques montrent que toute augmentation de la densité de la vapeur amène l'augmentation de la rapidité avec laquelle croît l'intensité de la fluorescence avant d'atteindre le maximum ou bien avec laquelle elle s'éloigne graduellement après avoir passé par ce point. Ce caractère indique que dans les modifications 2 et 3 les chocs moléculaires jouent le rôle primordial. Cette façon de voir permet de rendre compte de l'allure générale du phénomène [1].

2. L'excitation par la raie de résonance λ 2536 mérite une attention particulière. On sait, en effet, que la lumière de cette longueur d'onde excite également la fluorescence verte de la vapeur de mercure. Mais cette lumière est absorbée par les atomes de mercure et non pas par les molécules. Le phénomène primaire dans cette excitation consisterait donc dans la production des atomes à l'état 2^3P_1. D'ailleurs HOUTERMANS [2] a observé que l'affaiblissements de renversement de la raie λ 2537 dans le faisceau excitateur fait augmenter l'intensité de la fluorescence excitée — observation appuyant ce point de vue.

D'autre part le terme final doit être le même que celui obtenu dans l'excitation par les raies d'un autre spectre (p. ex. de Al) c. a. d. Hg_x^f, étant donné l'identité des spectres d'émission dans les deux cas. L'évolution qui a lieu entre l'absorption de la lumière excitatrice et l'émission de la fluorescence serait donc plus complexe dans le cas d'éclairement par la raie λ 2536. Aucune expérience n'a pas mis en évidence le retard de l'émission dans ce cas.

Par l'application d'une suite des dispositifs expérimentaux j'ai pu observer [3] ce phénoméne et comparer sa durée avec celle que donne, dans les mêmes conditions l'excitation par les raies d'Al Le résultat est net : le retard est identique dans les deux cas.

On pourrait interpréter ce résultat en admettant que le passage de l'atome à l'état 2^3P_1 à la molécule excitée Hg_x' s'effectue pendant

[1] S. PIENKOWSKI, *Bull. de l'Acad. Pol. des Sc. et des Let.* (Cracovie), (A), 241 (1928).
[2] HOUTERMÆNS, *Z. Physik*, **41**, 140 (1927).
[3] S. PIENKOWSKI, *Z. Physik*, **50**, 787 (1928).

un temps très court par rapport à 10^{-5} sec. ($\tau < 2.10^{-7}$ sec) ; cela est parfaitement possible. Il est cependant frappant de constater que l'intensité de la fluorescence excitée par la raie λ 2537 est relativement beaucoup plus faible en comparaison avec celle qu'excite l'illumination de la même vapeur par les raies d'Al. Etant donné que l'intensité de la raie λ 2537 donnée par une lampe fortement refroidie est considérable, le nombre d'atomes portés à l'état 2^3P_1 est certainement très grand. Si donc la fluorescence de mercure moléculaire est relativement faible il faudrait supposer que le passage

$$Hg' + Hg \rightarrow Hg_2'$$

s'effectue avec un rendement excessivement faible. Eventuellement il serait, je crois, plus simple d'admettre l'idée émise par Pringsheim que l'atome excité peut, par choc, passer son énergie d'excitation à une molécule déjà existante dans la vapeur.

Mais il serait plus simple d'admettre que la lumière de la longueur d'onde λ 2537 est absorbée non seulement par les atomes mais également par les molécules. Les dernières recherches [1] ont montré en effet que la bande λ 2539, apparaissant aussi bien dans l'absorption que dans l'émission et qui s'étend surtout vers le spectre visible dépasse du côté plus refrangible la raie λ 2537.

Cette dernière, se trouvant dans le domaine d'une bande d'absorption, est absorbée également par les molécules de mercure quoique à un degré beaucoup plus faible que par les atomes. L'affablissement rapide du faisceau monochromatique λ 2537 est dû surtout à l'absorption atomique, mais l'excitation de la fluorescence par ce même faisceau serait due à l'absorption moléculaire. Il serait ainsi inutile d'invoquer pour le cas de l'excitation de la fluorescence par la raie de résonance une autre évolution de la molécule de mercure que celle indiquée plus haut.

3. Le retard dans la fluorescence du mercure atomique est beaucoup plus petit.

a) J'ai pu montrer [2] qu'aux densités plus faibles que celles qui correspondent à l'apparition de la fluorescence verte, la vapeur de mercure excitée par la décharge électrique et éclairée par un faisceau intense d'une lampe à mercure est capable de devenir fluorescente.

[1] Lord Rayleigh, *Proc. Roy. Soc.*, **111**, 456, (1926).
S. Mrozowski, *Z. Physik*, **50**, 657 (1928).
[2] S. Pienkowski, *C. R.*, **186**, 1530 (1928).

Aux points où la densité du courant de décharge est plus forte, l'intensité de la fluorescence est également plus grande. Par contre l'interruption de la décharge entraîne la disparition de la fluorescence. Comme le fait voir l'analyse de cette fluorescence, le rôle prédominant dans son excitation jouent les raies du spectre visible (toute la partie ultraviolette étant écartée), et particulièrement la raie λ 4358. La décharge fournit les atomes à l'état 2^3P_1 et c'est à partir de cet état qu'intervient l'excitation optique. L'étude de cette fluorescence des atomes excités dans la vapeur en mouvement a permis d'établir que le retard éventuel

$$\tau < 2 \cdot 10^{-7} \text{ sec.}$$

Par le choix convenable des conditions d'expérience il est possible d'obtenir en même temps la fluorescence fortement retardée du mercure moléculaire et celle à retard inapréciable du mercure atomique.

b) Dans des conditions particulièrement favorables de l'expérience j'ai pu obtenir dans la vapeur en mouvement la fluorescence visible du mercure atomique par une excitation purement optique. Dans ce cas la fluorescence s'éteint dès qu'on écarte la raie de résonance λ 2536 qui seule est capable de donner en nombre suffisant les atomes à l'état 2^3P_1. C'est donc le cas de l'excitation multiple. (Fuchtbauer [1], Wood [2]). Le retard de cette fluorescence s'est trouvé également indécelable par la méthode employée c'est à dire

$$\tau < 2 \cdot 10^{-7} \text{ sec.}$$

Ainsi malgré que dans deux derniers cas aussi bien l'excitation que l'émission s'effectuent successivement par plusieurs degrés, le retard de l'émission des atomes de mercure est très faible. Le retard considérable observé dans la fluorescence verte doit être lié à l'évolution de la molécule excitée optiquement — évolution qui l'amène à l'état dans lequel la molécule est capable d'émettre la lumière de fluorescence et tout cela sous l'action prédominante des chocs.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

[1] Chr. Füchtbauer, *Physik. Z.*, **21**, 635 (1920).
[2] R. W. Wood, *Proc. Roy. Soc.*, (A), **106**, 679 (1924) ; *Phil. Mag.*, **50**, 774 (1925).

DISCUSSION

M. Jean Perrin. — Il semble que la fluorescence retardée, dont l'existence est établie par M. Pienkowski, reste dans le schéma que j'ai donné pour *la phosphorescence* et qui explique l'influence de la température. Bref, ne s'agit-il pas d'une phosphorescence au sens classique, avec durée ingénieusement mesurée dans l'état métastable intermédiaire.

M. Francis Perrin. — Dans le cas de la vapeur de mercure, considéré par M. Pienkowski, il semble bien que l'existence d'émission lumineuse pendant une durée relativement longue après l'excitation, soit due à un passage des atomes (ou molécules) activés par un état métastable ; mais il n'en est pas toujours ainsi. Il existe des résonances ou des fluorescences simples d'une durée très supérieure à la durée considérée comme normale de 10^{-8} sec. ; par exemple la vie moyenne correspondant à la 2e raie de résonance du zinc est de 10^{-5} sec. (P. Sollillet), et celle de la fluorescence des sels d'uranyle de 10^{-4} à 10^{-3} sec., et dans ces cas il n'y a passage par aucun état métastable.

W. Frankenburger. — Die durch Herrn Pienkowskis Versuche belegte Tatsache, das auch bei Anregung mit $\lambda = 2536$ Å mit wachsender Konzentration des bestrahlten Quecksilberdampfes eine Verkürzung der Dauer des angeregten Zustandes einhergeht, scheint mir im Einklang zu stehen mit eigenen Feststellungen bei Versuchen über Gasreaktionen, die durch Stösse zweiter Art mittels optisch angeregter ($\lambda = 2536$ Å) Quecksilberatome in Gang gebracht werden. Es zeigt sich nämlich dabei, das mit zunehmender Konzentrationserhöhung des, dem bestrahlten Gasgemisch zugefügten Quecksilberdampfes die photochemischen Ausbeuten bis zu einem Maximalwert ansteigen, bei weiterer Steigerung der « Sensibilisator » — konzentration aber wieder sinken. Blindversuche lassen vermuten, dass dies nicht etwa als eine Störung der, dem photochemischen Primärprozess folgenden Dunkelreaktionen durch Quecksilberdampf zu deuten ist, sondern als eine Verringerung der in der Zeiteinheit erfolgenden wirksamen Primärprozesse selbst, d.h. der Stösse zweiter Art zwischen angeregten Quecksilberatomen und Gasmolekülen.

STRUCTURE DES MOLÉCULES ET SPECTRES DE BANDES

PAR M.

Victor Henri (Zurich)

Résumé. — L'étude des spectres de bandes montre que :

1) Les molécules peuvent présenter toute une série d'états d'activation différents.

2) Ces états d'activation peuvent coexister en même temps.

3) Il existe pour une même molécule toute une série de modes de dissociation différents correspondant aux différents états d'activation électronique.

4) Une molécule devient prédissociée lorsqu'à une activation électronique se superpose un certain nombre de quanta de vibration.

5) Il existe autant de modes de prédissociation d'une molécule qu'il y a d'états d'activation électroniques différents.

6) Les molécules triatomiques donnent par dissociation primaire une molécule biatomique activée et un atome.

7) La relation de Rosen entre la fréquence de vibration et les nombres atomiques des atomes vibrants est très générale, elle permet de prévoir la fréquence de vibration d'une molécule biatomique quelconque.

---

a) **Formules.** — Tout spectre moléculaire peut être représenté par la différence entre deux groupes de termes :

$$\nu = \Phi_i(n_i) + T_j(p_j) + F_k(m_k) - [\Phi_0(n_0) + T_0(p_0) + F_0(m_0)]$$

où Φ_i (n_i) est le terme de l'état électronique d'ordre n_i, $T_j(p_j)$ est le terme de vibration des atomes d'état quantique p_j et $F_k(m_k)$ le terme de rotation d'ordre m_k. L'indice 0 correspond à la molécule normale.

Le terme électronique est de la forme :

$$\Phi(n) = \frac{-\mathrm{B}\cdot z^2}{\left(n + \delta_1 + \frac{\delta_2}{n}\right)^2}$$

où B est la constante de Rydberg égale à $\frac{2\pi^2 e^4 m}{c\cdot h^3} = 109678\ \mathrm{cm}^{-1}$.

Le terme de vibration est pour une molécule biatomique de la forme :

$$\mathrm{T}(p) = p\varkappa - p^2\varkappa x + \cdots = p\varkappa(1 - px + \cdots)$$

où p est un nombre entier et x la correction d'anharmonicité de la vibration.

Pour une molécule tri ou polyatomique le terme de vibration est de la forme :

$$\mathrm{T}(p, q) = p\varkappa(1 - px) + q\xi(1 - qy) + \cdots$$

p, q, ... étant des quanta de vibration et $\varkappa, \beta$, ... les fréquences de vibration des atomes exprimées en cm^{-1}.

Le terme de rotation a dans le cas d'une molécule biatomique la forme :

$$\mathrm{F}(m) = \frac{h\cdot m(m+1)}{8\pi^2\cdot c\cdot \mathrm{J}} = \frac{27{,}7\cdot 10^{-40}}{\mathrm{J}}\cdot m(m+1)$$

où J est le moment d'inertie de la molécule et m un nombre entier caractéristique de l'état de rotation de la molécule.

Il existe également des termes qui représentent les actions mutuelles entre l'activation électronique, l'état vibratoire des atomes et la rotation de la molécule, mais nous ne tiendrons pas compte de ces termes.

Dans le cas d'une molécule polyatomique symétrique, le terme de rotation prend la forme :

$$\mathrm{F}(m, r) = \frac{h}{8\pi^2 c}\left[\frac{r(r+1)}{k} + m^2\left(\frac{1}{\mathrm{J}} - \frac{1}{\mathrm{K}}\right)\right]$$

r et m étant deux nombres entiers, J et K les deux moments d'inertie de la molécule. Un exemple étudié par Svend Aage Schou et moi est celui de l'aldéhyde formique [1].

b) **Convergence des termes électroniques.** — Les termes électroniques diminuent de plus en plus à mesure que l'état d'activation représenté par la valeur de n augmente.

[1] *Z. Physik.*, **49**, 774 (1928).

Les régions du spectre moléculaire, qui correspondent à des activations électroniques de plus en plus élevées, convergent vers une limite :

$$\nu_0 = -\Phi_0(n_0)$$

sous l'influence des rayons de longueur d'onde λ_0 la molécule AB peut être ionisée :

$$AB + \frac{h \cdot c}{\lambda_0} \rightarrow AB^+ + e^-$$

Ceci ne signifie pas que *nécessairement* sous l'influence des rayons de cette longueur d'onde la molécule sera ionisée, ces rayons pourront également provoquer une certaine activation électronique plus une augmentation de l'état de vibration des atomes ou même une dissociation de la molécule en atomes normaux ou activés. Des exemples numériques très complets sont donnés par l'étude du spectre moléculaire de l'hydrogène.

On peut admettre que sous l'influence d'un rayonnement de $\lambda \leqslant \lambda_0$ une certaine proportion a_i de molécules AB sera ionisée, tandis que la proportion $1 - a_i$ se trouvera à des états électroniques différents n_1, n_2, n_3..... auxquels seront superposés des états vibratoires p_1, p_2, p_3.... la distribution de ces différents états est donnée par des formules exponentielles.

c) **Convergence des termes de vibration. Différentes sortes de dissociations des molécules.** — Les termes de vibration étant de la forme :

$$T(p) = p \cdot \alpha(1 - p \cdot x + \cdots)$$

ces termes se rapprochent de plus en plus à mesure que p augmente La limite de convergence des termes de vibration correspond au maximum :

$$T(p)_{max} = \frac{\alpha}{4 \cdot x} \text{ pour } p_{max} = \frac{1}{2x}.$$

Pour chaque état électronique de la molécule on aura une valeur déterminée du maximum du terme de vibration correspondant.

On se demande quelle est la signification physique de cette convergence des termes de vibration.

La théorie a été donnée par J. Franck en 1925. Cette limite correspond à la dissociation de la molécule.

Il existe donc autant de modes de dissociation d'une molécule qu'il y a d'états d'activations électroniques différents.

Une molécule AB se trouvant à l'état normal n_0 se dissociera par vibration atomique en deux atomes normaux, on peut écrire :

$$(AB)_{n_0} + T_0(p_0)_{max} \cdot hc \rightarrow A_0 + B_0$$

la même molécule activée électroniquement jusqu'à l'état n_1 se dissociera en un atome normal et un activé :

$$(AB)_{n_1} + T_1(p_1)_{max} \cdot hc \rightarrow A_0 + B_1^* \quad \text{ou} \quad A_1^* + B_0$$

ou en deux atomes activés

$$A_1^* + B_1^*.$$

L'énergie de dissociation D_0 d'une molécule normale en deux atomes normaux peut donc être calculée à partir de la limite de convergence des termes de vibration $T_0(p_0)$, on a en effet :

$$D_0 = T_0(p_0)_{max} \cdot hc.$$

Exemples. — D'après les mesures du spectre d'absorption de la vapeur de Br_2 faites par H. KUHN [1].
nous trouvons que le spectre peut être représenté par la formule suivante :

$$\nu = 16500 + 160 \cdot p_1(1 - p_1 \cdot 0{,}0125) - 325 \cdot p_0(1 - p_0 \cdot 0{,}0052).$$

Pour la molécule normale de Br_2 les termes de vibration sont :

$$T_0(p_0) = 325 \cdot p_0(1 - p_0 \cdot 0{,}0052)$$

donc :

$$T_0(p_0)_{max} = 15530 \text{ cm}^{-1}$$

et multipliés par h. c. on obtient pour l'énergie de dissociation de la molécule de brome *normale* en deux atomes *normaux* de brome :

$$Br_2 + D_0 \rightarrow Br + Br$$
$$D_0 = 44200 \text{ calories.}$$

Les mesures thermochimiques directes donnent une valeur très voisine 46200 cal.

L'énergie d'activation électronique de la molécule est égale à 16500 hc = 47000 cal. on a :

$$Br_2 + 16500 \cdot k \cdot c \rightarrow Br_2^*$$

les termes de vibration pour cette molécule activée sont :

$$T_1(p_1) = 160 \cdot p_1(1 - p_1 \cdot 0{,}0125)$$

[1] *Z. Physik.*, **39**, 77 (1926).

dont le maximum est égal à :

$$T_1(p_1)_{max} = 3200 \text{ cm}^{-1}.$$

L'énergie de dissociation de la molécule activée Br_2^* est donc 3200 hc. = 9150 cal.

Par conséquent l'énergie de dissociation de la molécule normale Br_2 en un atome normal Br et un atome activé Br* sera égale à

$$Br_2 + D_1 \rightarrow Br + Br^*$$

$$D_1 = (16500 + 3200) \cdot hc = 19700 \cdot hc = 56150 \text{ calories.}$$

L'énergie d'activation d'un atome de brome doit donc être égale à

$$56150 - 44200 = 11950 \text{ calories.}$$

Or les mesures spectrales de Turner (1926) montrent que le passage de l'atome de brome de l'état normal $^2P_1$ à l'état métastable $^2P_2$ correspond à une énergie de 10480 calories. l'accord est, on le voit, très satisfaisant.

Par conséquent, sous l'influence de rayons de fréquence supérieure à 19700 cm^{-1} (λ inférieur à 5075 Å) la molécule de brome sera dissociée en un atome normal et un atome métastable, on aura :

$$Br_2 + 19700 \cdot hc \rightarrow Br + Br^*$$

Cet atome métastable ayant une durée de vie très longue sera chimiquement actif.

Un autre exemple est celui de la dissociation du monoxyde de soufre SO que nous avons trouvé avec F. Wolf et dont nous avons étudié le spectre d'émission.

Les termes de vibration de la molécule normale sont représentés par :

$$T_0(p_0) = 1117 \cdot p_0(1 - p_0 \cdot 0{,}00537)$$

donc :

$$T_0(p_0)_{max} = 51987 \text{ cm}^{-1}$$

l'énergie de dissociation de la molécule normale en deux atomes normaux $SO + D_0 \rightarrow S + O$ doit donc être égale à

$$D_0 = 148000 \text{ cal.}$$

Ce nombre correspond très exactement à la moitié de l'énergie de dissociation de SO_2 en S + O + O, laquelle est égale à 295500

cal. dont la moitié est 147800. Cette valeur est calculée par les données thermochimiques. On voit l'accord remarquable avec les calculs à partir du spectre moléculaire.

d) **Existence simultanée de molécules à des états d'activation électronique et vibratoire différents. Induction intramoléculaire.** — Un rayonnement de fréquence ν absorbé par les molécules d'un corps peut provoquer des activations électroniques et vibratoires (et de rotation) très diverses.

La molécule peut en effet être amenée à des états électroniques n_1, n_2, n_3..... combinés avec des états de vibration : p_1, p_2, p_3... tels que l'on ait :

$$\Phi_1(n_1) + T_1(p_1) = \Phi_2(n_2) + T_2(p_2) = \Phi_3(n_3) + T_3(p_3) \cdots$$

La somme des énergies électronique et vibratoire sera la même pour ces diverses sortes de molécules activées.

Au point de vue expérimental ce résultat signifie que les différents ensembles de bandes qui correspondent aux différents états d'activation électronique peuvent empiéter les uns sur les autres. On trouve beaucoup d'exemples de ce genre dans les spectres moléculaires de H_2, S_2, SO_2, NO_2, etc.

Lorsqu'une molécule est amenée par absorption de rayonnement à un état électronique n_2 et un état vibratoire p_2 elle retourne à l'état normal au bout d'un temps très court (environ 10^{-7} à 10^{-9} sec.) avec émission de lumière. Mais en dehors de ce retour on doit admettre l'existence de passages sans ou presque sans perte d'énergie de l'état n_2, p_2 à un état électroniquement inférieur n_1, mais supérieur au point de vue vibratoire p_1, ($n_1 < n_2$ et $p_1 > p_2$). De même on aura des passages à un état n_3, p_3 où $n_3 > n_2$ et $p_3 < p_2$. Ceci veut dire qu'il peut se produire une certaine activation électronique intramoléculaire au dépens d'une perte de l'énergie de vibration et inversement. Ces phénomènes sont à rapprocher de l'effet Auger, ainsi que des résultats observés par J. Perrin sur la fluorescence et l'induction moléculaire. Il y a là un phénomène d'*induction intramoléculaire*.

On doit admettre que l'énergie cinétique des molécules peut également contribuer à modifier d'état électronique de la molécule et l'état vibratoire des atomes, ainsi que cela résulte des expériences que nous avons faites avec M. de Hemptinne sur l'influence de la température, d'une part sur les spectres d'absorption et, d'autre part, sur la décomposition photochimique des molécules. Nous

trouvons que pour les corps à chaleur moléculaire élevée le spectre est très fortement modifié par élévation de la température : les bandes fines sont remplacées d'abord par des bandes floues (prédissociation de la molécule) et puis par une bande continue large. Pour les corps à chaleur moléculaire faible le spectre ne change pratiquement pas par élévation de température.

Il y a un parallélisme entre la variation thermique des spectres moléculaires et la valeur de la chaleur spécifique.

c) **Etats de prédissociation des molécules.** — Le spectre d'absorption d'un corps à l'état gazeux se compose en général de plusieurs régions plus ou moins espacées, qui correspondent aux différentes activations électroniques de la molécule. Dans chaque région on observe des bandes de vibration et chacune de ces bandes se décompose en suites de raies fines, qui correspondent à la quantification de la rotation des molécules.

Lorsqu'on étudie les bandes d'une région électronique on trouve qu'à partir d'une certaine valeur du quantum de vibration les bandes deviennent floues, toute quantification de rotation disparaît. Les molécules sont amenées dans un certain état où les vibrations sont encore quantifiées, mais les rotations ne le sont plus. En même temps la fluorescence de la vapeur devient très faible ou nulle et les molécules sont photochimiquement actives. Nous avons donné à cet état le nom de *prédissociation*.

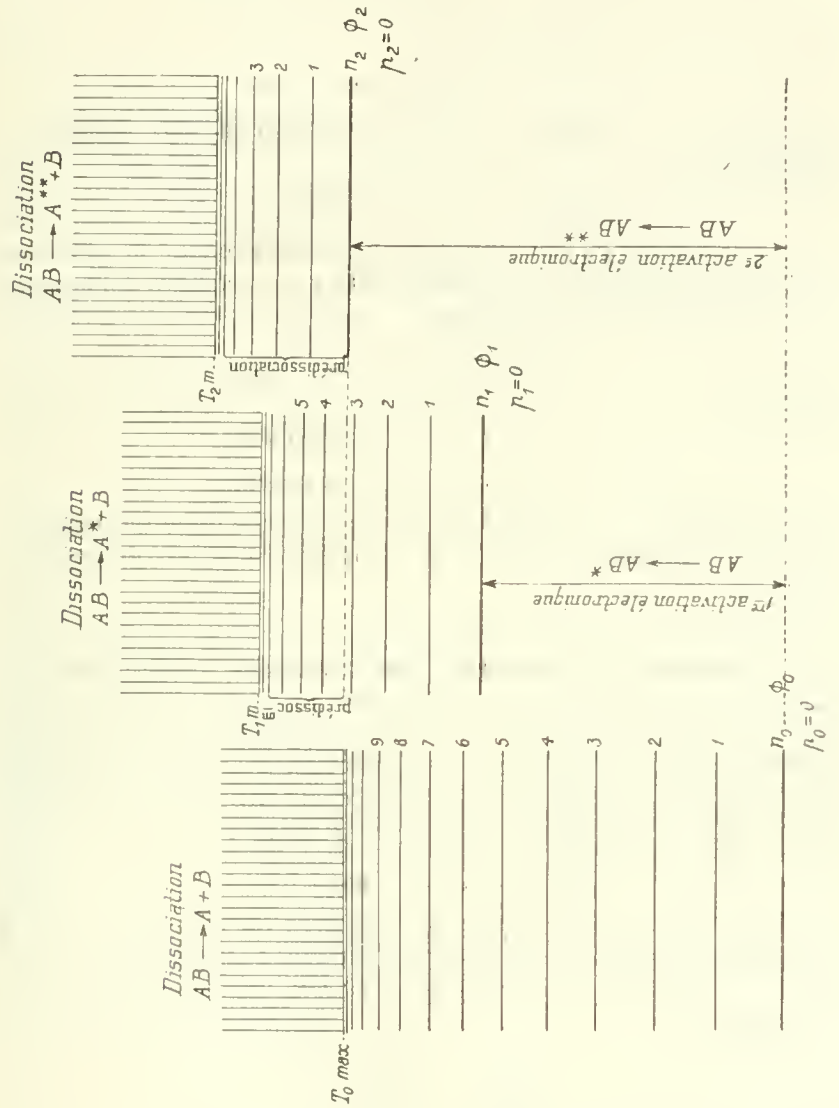
De même que nous distinguons pour une molécule toute une série de modes de dissociation, correspondant chacun à un état électronique déterminé de la molécule qui se dissocie en atomes normaux ou plus ou moins activés, les expériences montrent que l'on doit distinguer toute une série d'états de prédissociation différents. A chaque état électronique de la molécule correspond un état de prédissociation différent.

Cette prédissociation apparaît après un nombre d'états de vibrations d'autant plus élevé que l'activation électronique est plus faible.

C'est ainsi que pour SO_2 on observe dans l'ultraviolet moyen (λ 4000 à 2.600) qu'après 14 ou 15 états de vibration successifs la molécule devient prédissociée, tandis que dans l'ultraviolet lointain ($\lambda < 2300$), déjà au troisième état de vibration les bandes deviennent floues. Il en est de même pour NO_2, S_2, etc.

Cette disparition de la quantification de rotation doit être attribuée à une diminution de la durée de vie des molécules activées,

cette dernière étant de l'ordre de la durée de rotation, c'est-à-dire environ 10^{-11} — 10^{-12} secondes. Cette diminution de la durée de vie apparaît au moment où la molécule se trouvant dans un état élec-



tronique n_1 atteint un niveau de vibration qui correspond à la dissociation de la molécule qui se trouve au niveau électronique inférieur n_0.

Par conséquent pour la fréquence :

$$\nu_0 = T_0(p_0)_{max}$$

$$AB + \nu_0 \cdot hc \rightarrow A + B, \textit{ dissociation normale},$$

pour la valeur de p_1 donnée par :

$$T_1(p_1) = T_0(p_0)_{max} - (\Phi_1 - \Phi_0)$$

pour laquelle ν_1 est égale à ν_0, la molécule activée AB* deviendra *prédissociée* :

$$AB^* + \nu_1 \cdot hc \rightarrow AB^* \textit{ prédiss.}$$

De même pour p_2 correspondant à la vibration de la molécule au 2e état d'activation la prédissociation se produira lorsque p_2 aura atteint la valeur donnée par :

$$T_2(p_2) = T_0(p_0)_{max} - (\Phi_2 - \Phi_0)$$

et on écrira :

$$AB^{**} + \nu_1 \cdot hc \rightarrow AB^{**} \textit{ prédissocié.}$$

Le schéma ci-contre rend compte de ces relations.

Cette théorie de la prédissociation se rattache donc directement aux phénomènes d'induction intramoléculaire et au phénomène d'Auger.

f) **Dissociation photochimique des molécules triatomiques.** — Dans le cas de molécules triatomiques du type AB_2 on observe que sous l'influence de chocs électroniques ou aussi d'actions photochimiques la réaction de dissociation primaire est la séparation d'un atome B, le reste de la molécule AB étant amené à un état activé. On peut écrire d'une façon générale :

$$AB_2 + h\nu \rightarrow AB^* + B$$

puis vient la réaction secondaire avec émission de spectre :

$$AB^* \rightarrow AB + \text{lumière.}$$

Exemples :

$$CO_2 \rightarrow CO^* + O$$
$$NO_2 \rightarrow NO^* + O$$
$$CS_2 \rightarrow CS^* + S$$
$$SiO_2 \rightarrow SiO^* + O$$
$$SO_2 \rightarrow SO^* + O$$
$$H_2O \rightarrow OH^* + H$$

toutes ces réactions ont été étudiées au point de vue spectral. On a pu ainsi déterminer les fréquences de vibration des atomes dans les molécules AB normales et activées et calculer d'après la limite de convergence des termes de vibration les valeurs des énergies de dissociation de ces molécules. Nous avons donné plus haut l'exemple du monoxyde de soufre SO.

g) **Relation générale entre la fréquence de vibration des atomes et leur nombre atomique.** — Une relation importante avait été trouvée par Rosen [1] pour quelques molécules biatomiques. Nous l'avons étendue à un grand nombre d'autres molécules, il y a là une relation intéressante non seulement au point de vue théorique, mais aussi au point de vue expérimentale, puisqu'elle permet de prévoir la valeur de la fréquence de vibration pour des atomes dans une molécule quelconque, elle sert ainsi de guide précieux pour l'analyse des spectres moléculaires.

Si z_1 et z_2 sont les nombres atomiques de A et B, on a d'après cette relation :

$$\nu^2 \cdot z_1 \cdot z_2 = \text{Const.}$$

La constante est en moyenne $1{,}7.10^8$. Le tableau suivant contient quelques exemples :

Molécules	z_1	z_2	ν_0	$\nu^2 \cdot z_1 \cdot z_2$
CO	6	8	2149,7	$2{,}2.10^8$
NO	7	8	1888,3	2,0
O_2	8	8	1565,4	1,6
CS	6	16	1276,5	1,6
SiO	14	8	1234,5	1,7
SO	16	8	1117	1,6
S_2	16	16	796	1,6
Se_2	34	34	397,5	1,8
Te_2	52	52	250,4	1,7

[1] *Z. Physik.*, **43**, 69 (1927).

UEBER DIE WECHSELWIRKUNG ZWISCHEN MOLEKULEN UND ELEKTRONEN

VON

H. KALLMANN (Berlin)

RÉSUMÉ. — On discute les processus élémentaires théoriquement possibles de l'action entre des électrons lents et des molécules. On calcule, à l'aide de la mécanique ondulatoire, l'excitation directe d'oscillations de noyaux par chocs électroniques.

Pour la dissociation, on tient compte de la signification particulière du processus d'AUGER.

On rappelle ensuite les processus élémentaires déterminés par les méthodes de la spectrographie des masses et par les indications des expériences chimiques avec les atomes et l'on donne les rendements des produits de décomposition en atomes et ions, trouvés par plusieurs auteurs, pour différents gaz d'après ces méthodes.

In dem Folgenden will ich Ihnen eine Übersicht geben über jene Elementarprozesse, die bei der Wechselwirkung von langsamen Elektronen mit Molekülen auftreten. Dabei aber sollen alle jene Elementarprozesse, die schon aus dem Zusammenstoss von Elektronen mit Atomen bekannt sind, aus der Betrachtung fortbleiben. Wir wollen uns vielmehr nur den Besonderheiten zuwenden, die beim Zusammentreffen eines Elektrons mit einem Molekül noch hinzukommen. Hierunter fällt also vor allem die Frage nach der Anregung der Kernschwingungszustände des Moleküls durch Elektronenstoss und die Frage nach der Dissoziation des Moleküls. Absehen wollen wir allerdings im allgemeinen von der Anregung der verschiedenen Rotationszustände, da diesen vermutlich nur im Falle von Resonanz beim Zusammenstoss zweier *angeregter* Gebilde eine besondere Bedeutung zukommt.

Ich werde Ihnen unter diesem Gesichtspunkt einen Ueberblick über die theoretisch möglichen Elementarprozesse geben und mit diesen sodann die vorliegenden experimentellen Ergebnisse vergleichen.

I. **Directe Anregung von Kernschwingung und Dissoziation von Molekülen.** — Beginnen wir mit der Frage nach der Anregung der Kernschwingung durch Elektronenstoss, wobei wir uns zunächst dem Fall zuwenden, dass die Kernschwingungen angeregt werden, ohne dass die Elektronen des Moleküls gleichzeitig in einen Zustand höherer Energie gehoben werden. Betrachtet man zunächst diesen Vorgang nach der klassischen Theorie und versinnbildlicht sich das Molekül in roher Weise durch starre Kugeln, die mit einer bestimmten Frequenz um Gleichgewichtslagen schwingen, so kann man die Wirkung der stossenden Elektronen auf Grund des Impulssatzes abschätzen. Man erhält grössenordnungsmässig für die Wahrscheinlichkeit, dass eine freie Partikel einen bestimmten Energiebetrag auf die Kernschwingung des Moleküls überträgt, einen Ausdruck, der mit $\frac{m_0}{m_1}$ anwächst, wobei m_0 und m_1 die Masse der stossenden Partikel und des Moleküls bedeuten. Daraus ergibt sich, dass bei einem Zusammentoss mit einem Elektron klassisch nur ausserordentlich wenig Kernschwingungsenergie übertragen würde.

Bei einem Stickstoffmolekül und Elektronen von 5 Volt Energie ergibt das z. B. ungefähr ein tausendstel Volt pro Zusammenstoss.

Man kann nun die Wahrscheinlichkeit, dass ein Schwingungsquant bei einem Zusammenstoss des Elektrons mit einem Molekül angeregt wird, auch wellenmechanisch wenigstens in erster Näherung berechnen. Legt man der Rechnung den Vorgang eines Zusammenstosses einer geladenen Partikel mit einem Dipolmolekül zugrunde, so ergeben sich folgende qualitative Gesetze, die wohl nicht nur für den speziellen Fall der der Rechnung zugrunde gelegten Wechselwirkung Bedeutung besitzen. Die Anregungswahrscheinlichkeit eines Schwingungsquants ist umso geringer, je kleiner die Masse der stossenden Partikel ist. Ein Elektron regt Kernschwingungen mehrere hundert mal schlechter an, als ein Proton. Mehrere Schwingungsquanten werden auf einmal sehr viel seltener angeregt, als nur *ein* Quant. Und schliesslich ergibt sich die Anregungswahrscheinlichkeit umso grösser, je kleiner das Schwingungsquant ist. Man findet also Gesetze, die man

schon auf Grund klassischer Analogien erwartet hat. Auf die absolute Grösse der Anregungswahrscheinlichkeit auf Grund dieser Ueberlegungen einzugehen, scheint mir noch verfrüht zu sein. Hierzu bedarf es einer genaueren Kenntnis des Moleküls, als man sie zur Zeit besitzt.

Die Experimente haben nun zwar eine sehr kleine Wahrscheinlichkeit für die Anregung von Kernschwingungsenergie ergeben ; immerhin ist sie aber grösser, als man nach obigen klassischen Ueberlegungen erwartet hätte. Dies kommt daher, dass die Anregung von Kernschwingungen durch Elektronenstoss nicht allein auf einer direkten Wechselwirkung des stossenden Elektrons mit den Kernen beruht ; bei der Kernschwingungsanregung wirken vielmehr auch die Elektronen des Moleküls selber mit ; und zwar wird durch ihre Mitwirkung die Anregung von Kernschwingungen im allgemeinen vergrössert.

Während so ein freies Elektron wegen der kurzen Zeit seines Vorbeiganges an einem Molekül nur eine geringe Einwirkung auf die Kernschwingung besitzt, besitzt ein Elektron gleicher Energie, wenn es an ein anderes Atom gebunden ist, (also ein angeregtes Atom) eine viel grössere Wirkung auf die Kernschwingungen : dies beruht offenbar darauf, dass in letzterem Falle infolge der sehr geringen Geschwindigkeit des stossenden Gebildes die enge Wechselwirkung zwischen stossenden Elektron und Kernen viel längere Zeit andauert. So ist also in Uebereinstimmung mit dem Experiment eine viel häufigere Anregung der Kernschwingung bei einem Zusammenstoss eines Moleküls mit einem angeregten Atom zu erwarten, als bei einem Zusammenstoss mit einem freien Elektron.

Eine stärkere Anregung von Kernschwingungsenergie durch freie Elektronen wäre vielleicht dann zu erwarten, wenn eine beträchtliche Wechselwirkung zwischen der Kernschwingung und den Elektronen des Moleküls besteht. Nun hat Bonhoeffer [1] gezeigt, dass die von Henri insbesondere bei mehr als zweiatomigen Molekülen gefundenen diffusen Bandenspektra offenbar auf einer solchen starken Kopplung zwischen Elecktronen und Kernschwingung beruhen.

Es wäre denkbar, dass in diesen Fällen eine etwas stärkere Anregung von Kernschwingungen durch den Stoss freier Elektronen erfolgt. (Natürlich eine Anregung von Kernschwingung ohne Elecktronensprung im Molekül.)

[1] Bonhoeffer u. Farkas, *Z. phys. Chemie*, **134**, 337 (1928).

Wir haben oben gesehen, dass man eine direkte Anregung der Kernschwingungen durch Elektronenstoss nur mit geringer Wahrscheinlichkeit zu erwarten hat, schon die Anregung bloss *eines* Kernschwingungsquantes. Noch viel seltener werden in einem Akt *mehrere* Kernschwingungen übertragen. Da nun im allgemeinen bevor ein Molekül in zwei oder mehrere seiner Bestandteile auseinanderfliegt, d. h. dissoziiert, viele Schwingungsquanten angeregt werden müssen, so hat man zu erwarten, dass Dissoziation von Molekülen durch Elektronenstoss als Folge lediglich der Anregung von Kernschwingungen verhältnismässig äusserst selten eintritt.

2. **Dissoziation durch Elektronenanregung.** — Ist die Energie der stossenden Elektronen gross genug, um die Elektronen des Moleküls anzuregen, so werden diese elektronenmässig angeregten Zustände im Allgemeinen auch in den Kernschwingungen sehr stark angeregt sein. Dabei ist es vielfach so, dass überhaupt mit merklicher Häufigkeit nur solche elektronenmässig angeregten Moleküle gebildet werden, die auch noch Kernschwingungsenergie besitzen. Die Kernschwingungsenergie ist dabei mit merklicher Häufigkeit nur über ein bestimmtes Energiebereich verteilt. Z. B. werden möglicherweise angeregte Moleküle mit den Kernschwingungsquanten 0, 1, 2, 3 sehr selten gebildet, dagegen häufig angeregte Moleküle mit den Kernschwingungsquanten 5-10, Moleküle mit noch höheren Kernschwingungsquanten dann wieder sehr selten. In anderen Fällen können ganz andere Bereiche angeregt werden. Dieses Anregungsbereich kann sogar im kontinuierlichen Kernschwingungsspektrum liegen. Franck [1] hat einen einfachen klassischen Mechanismus angegeben, der bei Anregung der Molekülelektronen die gleichzeitige starke Anregung von Kernschwingungen erklärt.

Die Wellenmechanik führt, wie Born und Oppenheimer [2] gezeigt haben, zu einem ähnlichen Ergebnis. Welcher Energiebereich der Kernschwingungen angeregt wird, hängt im wesentlichen vom Gleichgewichtsabstand der Kerne und dem Verlauf des Kraftgesetzes, mit dem die Kerne gebunden sind, ab. Es kommt vor allem auf den Unterschied dieser Grösse im Normalzustand einerseits und im angeregten Zustand andererseits an. Wären sie im Normalzustand und im angeregten Zustand beide gleich, so würden Kernschwingungen im merklichen Masse nicht mit angeregt werden.

Ist also die Stossenergie der Elektronen grösser als die Anregung

[1] Siehe Franck u. Jordan, *Anregung von Quantensprüngen durch Stösse*.
[2] Born u. Oppenheimer, *Ann. Physik*, 84, 457.

plus Dissoziationsenergie des Moleküls, so kann ein Dissoziationsprozess eintreten ; ob er mit merklicher Häufigkeit vor sich geht, hängt von den Bindungsgesetzen im Molekül ab. Bei diesem Prozess dissoziiert das Molekül im allgemeinen in ein angeregtes und ein unangeregtes Gebilde. (Bei einem zweiatomigen Molekül in ein angeregtes und ein normales Atom). Bei der Anregung von Elektronensprüngen kann aber noch ein weiterer Elementarprozess zur Dissoziation führen. Das angeregte Molekül kann seine Energie teilweise durch Strahlung abgeben, indem es in einen Zustand anderer Elektronenenergie übergeht. In diesem neuen Zustand können die Kernschwingungen mehr oder minder stark angeregt sein als in dem Ausgangszustand. Ihre Anregung kann so stark sein dass das Molekül in zwei unangeregte Gebilde zerfällt. Dies ist eine Dissoziation des Moleküls infolge Emission von Strahlung. Dieser Prozess kann eintreten, sobald die Energie des angeregten Elektronenterms die Dissoziationsenergie des normalen Moleküls übersteigt.

Bezeichnet man die Energie des angeregten Moleküls mit E, die Dissoziationsenergie des normalen Moleküle mit D, so tritt der oben genannte Prozess ein, wenn eine Strahlung von der Frequenz ν ausgestrahlt wird. Ist $h\nu < E - D$, so fliegen die Gebilde mit kinetischer Energie auseinander.

Dieser Prozess kann aber auch so vor sich gehen, dass überhaupt keine Strahlung ausgesandt wird, sondern dass das angeregte Molekül in zwei unangeregte Gebilde mit der kinetischen Energie T auseinanderfliegt. Dann ist also $T = E - D$. DieWahrscheinlichkeit eines solchen Prozesses hängt von der Wechselwirkungsenergie der Elektronen mit den Kernschwingungen ab. Es ist eine Art Auger-Prozess, bei dem die Anregungsenergie des Moleküls mechanisch in Kernschwingungsenergie umgewandelt wird.

Man kann zeigen, dass bei mehr als zweiatomigen Molekülen diese Art von Elementarprozessen besonders häufig ist. Dies ist in Uebereinstimmung mit der Tatsache, dass gerade bei komplizierten Molekülen diffuse Molekülspektra häufiger sind als bei zweiatomigen Molekülen.

Bei mehratomigen Molekülen, bei denen bekanntlich mehrere, voneinander verschiedene Arten von Kernschwingungen vorhanden sind, scheint uns auch noch folgender Vorgang von Wichtigkeit zu sein. Der einen Kernschwingungsart wird nämlich eine kleinere Dissoziationsenergie entsprechend als der anderen (besonders

wenn es sich um elektronenmässig angeregte Gebilde handelt). Besteht nun keine Wechselwirkung zwischen den einzelnen Kernschwingungen, so kann jede der verschiedenen Kernschwingungsarten genau so angeregt werden, wie bei einem zweiatomigen Molekül. Ist nun aber eine solche Wechselwirkung, wenn auch nur eine schwache, vorhanden, so hat man sich vorzustellen, dass zunächst die *eine* Kernschwingungsart wie gewöhnlich angeregt wird (gekoppelt mit einem Elektronensprung). Wird diese dabei so stark angeregt, dass ihre Energie grösser ist als die Dissoziationsenergie der *andern* Kernschwingung, so wird infolge der Wechselwirkung zwischen ihnen die Energie der angeregten Kernschwingung allmählich auf die andere Kernschwingung übergehen und diese wird, da die Energie grösser ist als die Dissoziationsenergie, zerschlagen werden. Wir erhalten also wieder eine spontane Dissoziation des angeregten Moleküls infolge eines Auger-Prozesses, der aber diesmal zwischen den Kernschwingungen vor sich geht (1).

Genau analoge Bedingungen zur Anregung von Kernschwingungen und Herbeiführung von Dissoziationen treten bei jeder höheren Elektronenanregungsstufe der Moleküle auf.

3. **Dissoziation bei Ionisation.** — Wird das Molekül so stark angeregt, dass Ionisation eintritt, so bleiben von den soeben beschriebenen Dissoziationsprozessen nur die übrig, bei denen mit der Loslösung des Elektrons eine so starke Anregung der Kernschwingungen verbunden ist, dass diese allein zur Dissoziation genügt. Jene beiden Dissoziationsmöglichkeiten aber, bei denen aus dem angeregten Molekül durch einen spontanen Elementarprozess unter Zurückspringen des Elektrons die Dissoziation des Moleküls eintrat, können hier nicht vorkommen, weil das Elektron von dem Molekül vollkommen entfernt worden ist. Diese Prozesse können erst dann wieder auftreten, wenn nicht nur ein normales Molekülion gebildet

(1) Auch dieser Auger-Prozess hat genau so, wie bei Bonhoeffer, ein Unschärferwerden der Quantenzustände in bekannter Weise zur Folge.

Da bei den verschiedenen komplizierteren Molekülen alle möglichen Arten der Wechselwirkung vorkommen werden, hat man also bei diesen auch aus obigen Gründen mehr oder minder unscharfe Quantenzustände in geeigneten Energiebereichen zu erwarten.

Dabei besteht natürlich eine Wechselwirkung zwischen allen überhaupt vorhandenen Kernschwingungsarten. Dadurch kann es auch vorkommen, dass die auf die verschiedenen Kernschwingungen verteilten Energien zur Dissoziation einer bestimmten Kernschwingung vereinigt werden können. Solche Prozesse scheinen neuerdings mit Erfolg zur Deutung der Elementarprozesse der chemischen Reaktionen herangezogen zu werden.

wird, sondern in einem Akt durch den Elektronenstoss ein elektronenmässig angeregtes Molekülion entstanden ist.

Man möchte aber im allgemeinen annehmen, dass diese gleichzeitige Ionisation und Anregung von Molekülen weniger häufig vorkommt als der gewöhnliche Ionisationsprozess. Beobachtet sind solche Prozesse der gleichzeitigen Ionisation und Anregung von Molekülen z. B. bei der Anregung des Bandenspektrums des positiven Stickstoffmolekülions durch H. Sponer.

Die Bildung energiereicher Molekülionen kann allerdings auch so vor sich gehen, dass, wenn die Energie der stossenden Elektronen gross genug ist, nicht immer das lockerst gebundene Elektron losgelöst wird, sondern ein fester gebundenes Elektron abgespalten wird und dadurch ein energiereicheres Molekülion entsteht, das seine Energie erst eine Zeit lang nach der Bildung entweder durch einen Auger-Prozess, oder durch Ausstrahlung, oder gar schliesslich erst durch einen Zusammenstoss mit einem anderen Gebilde abgibt, und dabei entweder zu einem gewöhnlichen Molekülion wird, oder dissoziiert.

Man ist heutzutage noch nicht in der Lage zu entscheiden, welche Prozesse in der Natur am häufigsten vorkommen. Aus unseren Erfahrungen bei der Anregung von Atomspektren möchte man schliessen, dass die Bildung von energiereichen Molekülionen durch Loslösung eines fester gebundenen doch wohl ein seltener Prozess sei.

Bei der Ionization hat man also entweder durch starke Anregung der Kernschwingungen oder durch Bildung angeregter Molekülionen Dissoziationen zu erwarten.

4. **Sekundäre Dissoziationen.** — Bisher haben wir immer nur solche Fälle behandelt, bei denen als Folge des Elektronenstosses direkt ein Zerfall des Moleküls auftrat. Dissoziationen können aber nicht nur in dieser " primären " Weise auftreten, sondern auch sekundär, indem ein angeregtes Molekül oder Molekülion, dessen Energie grösser ist als die irgend einer seiner Zerfallsenergien, mit einem anderen Gebilde zusammenstösst. Diese Prozesse sind experimentell daran erkenntlich, dass bei gleicher Anzahl von Anregungsprozessen die Ausbeute an Dissoziationsprodukten mit dem Gasdruck ansteigt ; bei genügend geringem Druck diesem proportional.

Unter Umständen können aber solche Dissoziationsprozesse auch schon auftreten, wenn das angeregte Gebilde noch nicht die volle Dissoziationsenergie besitzt, sondern wenn diese erst

durch eine chemische Reaktion mit dem Stosspartner geliefert wird.

Im allgemeinen hängt die Ausbeute der sekundären Dissoziationsprozesse von der Lebensdauer der angeregten Gebilde ab. Ist die Lebensdauer derselben grösser als die Zeit bis zum Zusammenstoss mit einem Molekül, so können sekundäre Dissoziationen mit merklicher Häufigkeit auftreten. Bei geringen Drucken hat man also vor allem bei der Anregung metastabiler Zustände sekundäre Dissoziationen zu erwarten. Hier tritt wieder eine Besonderheit auf, wenn Ionen gebildet werden ; denn die Ionen selbst dürften verhältnismässig leicht chemische Reaktionen ausführen können, da sie langlebige Produkte sind. Wir werden weiter unten sehen, dass in der Tat solche chemische Reaktionen gefunden sind : allerdings scheinen sie nur in den seltensten Fällen mit grosser Häufigkeit vor sich zu gehen (Wasserstoff). In den meisten Fällen scheint hingegen ein Ion erst nach sehr vielen Zusammenstössen zu einer Reaktion zu führen.

Ohne Energieentnahme aus einem chemischen Prozess können sekundäre Dissoziationen bei Ionen nur dann auftreten, wenn diese noch innere Energie besitzen : also im allgemeinen bei Ionen, die auch noch elektronenmässig angeregt sind (1). Ob diese angeregten Ionen zu primärer oder sekundärer Dissoziation führen, hängt dann lediglich von ihrer Lebensdauer ab (d. h. von der Dauer ihrer Anregung). Diese ist nun allein durch das Ausstrahlungsvermögen und durch die Häufigkeit etwaiger AUGERprozesse bedingt. Die Ausstrahlung ergibt im allgemeinen einen Wert von 10^{-8} sec. Das Auftreten von AUGERprozessen kann die Lebensdauer wesentlich herabsetzen. Bei den Molekülen, bei denen man aus ihrem Spektrum wohl mit Sicherheit auf Augerprozesse schliessen kann, beträgt die Lebensdauer der angeregten Gebilde 10^{-12} sec. oder noch weniger. Um sekundäre Dissoziationen auch bei geringen Drucken etwa bei 1/100 Millimeter Hg z. B. noch zu

(1) Bei zweiatomigen Molekülionen ist es wohl zweifellos, so dass ein sekundärer Dissoziationsprozess (wenn man von der Rotationsenergie und einer chemischen Reaktion absieht) nur dann auftreten kann, wenn das Molekülion elektronenmässig angeregt ist. Bei mehratomigen Molekülen kann das Molekül allerdings auch schon in Form von Kernschwingungsenergie einen Energiebetrag aufnehmen, der grösser ist als die Dissoziationsenergie in irgend zwei Bestandteile. Ein solches Molekül kann bei einem Zusammenstoss natürlich in diese Bestandteile zerfallen. Man möchte allerdings vermuten, dass die Lebensdauer solcher Gebilde infolge von Augerprozessen oft kürzer sein wird, als die Zeit zwischen zwei Zusammenstössen, wenigstens bei kleineren Drucken.

erhalten, braucht man unter Anahme normaler Wirkungsquerschnitte eine Lebensdauer von 10^{-5} sec. Damit angeregte Moleküle und Molekülionen so lange leben, müsste bei ihnen die Häufigkeit des Augerzerfallsprozesses also 10^7 mal geringer sein als z. B. beim Schwefel. Offenbar ist dies selten der Fall und man findet daher auch bei den Experimenten vor allem primäre Dissoziationsprozesse. Vielleicht hängt hiermit auch die Tatsache zusammen, dass man niemals doppelt geladene Molekülionen gefunden hat.

Damit sind die wichtigsten Elementarprozesse, die man bei der Wechselwirkung zwischen langsamen Elektronen und Molekülen zu erwarten hat, erörtert und wir gehen nun zu den Ergebnissen über, die das Experiment zu diesen Fragen geliefert hat.

Experimentelle Ergebnisse

5. **Anregung von Kernschwingungen.** — Beginnen wir wieder mit der Anregung von Kernschwingungen durch Elektronenstoss. Diese Frage ist von Harries [1] am genauesten untersucht worden und zwar am Stickstoff und Kohlenoxyd. Das Ergebnis war bei Benutzung von Elektronen von 5 Volt Geschwindigkeit das folgende: beim Stickstoff wird auf 100 Zusammenstösse im Mittel nur 0,25 Volt Energie auf die Kernschwingung übertragen, bei Kohlenoxyd etwa die dreifache Menge. Dies ist eine ausserordentlich kleine Energie; ist doch bei 100 Zusammenstössen beim Stickstoff (30 beim Kohlenoxyd) nur *ein* Zusammenstoss überhaupt erfolgreich und dieser nur für den 20-ten Teil der zur Verfügung gestellten Energie. Allerdings ist dieser Betrag grösser als man rein klassisch erwarten sollte.

Die Frage nach der direkten Anregung von mehr als *einem* Schwingungsquant durch Elektronenstoss ist noch nicht eingehender untersucht worden. Es liegt lediglich eine Untersuchung von Kallmann und Dorsch [2] über die Frage nach der direkten Dissoziation des Wasserstoffs durch Elektronenstoss vor. Es konnte dabei nicht mit Sicherheit festgestellt werden, ob eine solche Dissoziation überhaupt vorhanden ist. Man kann lediglich angeben, dass allerhöchstens bei jedem vierhunderttausendsten Zusammenstoss Elek-

[1] Harries, *Z. Physik*, 42. 27.
[2] Dorsch und Kallmann, *erscheint demnächst in der Zeitschrift für Physik.*

tronen von 8 Volt Geschwindigkeit den Wasserstoff so stark anregen, dass die Atome auseinanderfliegen. Es ist aber sehr gut möglich, dass die Ausbeute noch viel geringer ist. Mehr lässt sich zur Zeit über diese Frage nicht sagen.

6. **Dissoziation durch Elektronenanregung.** — Gehen wir nun zu dem Fall der Anregung der Molekülelektronen über. Aus der Anregung der Bandenspektren weiss man, dass bei diesem Elementarprozess meistens die Kernschwingungen *stark* mit angeregt werden, im Gegensatz zu der direkten Anregung der Kernschwingungen. Also ist in diesem Falle auch häufig eine Dissoziation der Moleküle zu erwarten. Beim Wasserstoff, dem am besten untersuchten Gas, erfolgt die erste Elektronenanregung oberhalb von 10,8 Volt und damit ist die Möglichkeit für Dissoziation infolge der Aussendung eines kontinuierlichen Spektrums oder eines AUGER-Prozesses gegeben. Der AUGER-Prozess ist wenig häufig, wie man aus der Schärfe der Absorptionslinien schliessen muss. Ein schwaches kontinuierliches Spektrum ist vorhanden und wird von FRANCK im Sinne eines Elementarprozesses erklärt, der die Dissoziation des Moleküls in zwei normale Atome bewirkt. Also oberhalb 10,8 Volt Elektronenergie ist schwache Dissoziation zu erwarten. Bei 14, 5 Volt kann der Wasserstoff dann zum ersten Male (direkt durch Elektronenstoss ohne Aussendung von Strahlung oder AUGER-Prozess) in ein angeregtes und ein normales Atom dissoziiert werden (14.5 Volt = Resonanzenergie des H-Atoms plus 4,3 Volt Dissoziationsenergie). Dieser Vorgang muss durch Elektronenstoss sehr stark bewirkt werden. Man schliesst dies aus dem von DIEKE und HOPFIELD beobachteten, intensiven bei 14,5 Volt einsetzenden kontinuierlichen Absorptionsspektrum. Also oberhalb 14,5 Volt starke primäre Dissoziation.

Die experimentelle Prüfung durch chemischen Nachweis der H-Atome hat in der Tat ergeben : Einsetzen einer merklichen Dissoziation bei etwa 12 Volt Elektronengeschwindigkeit [1] ; starkes Ansteigen der Dissoziation oberhalb 16 Volt [2]. Die Bestimmung der Elektronenenergie, bei der diese Dissoziation einsetzt, ist nicht sehr genau ; aber die beiden Stufen, bei denen die Dissoziationen zu erwarten sind, kommen im Experiment deutlich heraus. HUGHES und SKELLET [3] haben überdies noch festgestellt, dass diese Dissoziation primärer Natur ist.

[1] HUGUES u. SKELLET, *Phys. Rev.*, **30**, 11.
[2] DORSCH und KALLMANN, *erscheint demnächst in der Zeitschrift für Physik.*
[3] HUGHES u. SKELLET, *ibid.*

7. **Dissoziation durch Ionisation.** — Ausser diesen primären Dissoziationen hat man beim Wasserstoff noch eine ziemlich erhebliche sekundäre Dissoziation infolge der Ionisation zu erwarten Die massenspektrographische Analyse des Elektronenstossvorganges im Wasserstoff hat nämlich ergeben, dass eine chemische Reaktion nach folgendem Schema vor sich geht. Ein H_2-Atom bildet bei Zusammenstoss mit normalen H_2 ein H_3^+ Ion und ein Wasserstoffatom ($H_2^+ + H_2 = H_3^+ + H$). Diese Reaktion bewirkt also eine sekundäre Dissoziation oder, besser gesagt, eine sekundäre Bildung von H-Atomen. Diese H-Atombildung ist sehr stark ; denn es bildet schon bei Drucken von einem hundertstel Millimeter Hg praktisch jedes H_2-Ion ein H_3-Ion und damit ein H-Atom. Man konnte nun auch experimentell durch chemischen Nachweis der H-Atome zeigen, dass Wasserstoffionen tatsächlich sekundär H-Atome bilden (1). Man kann in diesem Falle ziemlich genau die Ausbeute an H-Atomen angeben. Schickt man einen Strom von Elektronen bestimmter Geschwindigkeit in ein Gas, so kann man wohl annehmen, dass bei etwa jedem zehnten Zusammenstoss ein H_2^+ - Ion gebildet wird. Da bei nicht zu geringem Druck praktisch jedes H_2^+-Ion H-Atombildung hervorruft, so würden also bei einen Strom von 1 M. A. etwa 10^{15} Atome pro Sekunde gebildet werden, gewiss eine recht stattliche Ausbeute. Das Experiment ergibt, dass diese Art der H-Atombildung nicht wessentlich stärker ist als die direkte durch Elektronenstoss oberhalb 14,5 Volt.

Dieser soeben beschriebene Fall der H-Atombildung durch eine chemische Reaktion des H_2-Ions ist der bisher einzige bekannte Fall einer Ionen-Reaktion, die mit relativ grosser Häufigkeit vor sich geht (2). Es gibt ohne Zweifel noch sehr viele andere Ionenreaktionen. Ich erinnere nur an die Induzierung chemischer Reaktion durch α-Teilchen, die von LIND untersucht worden sind. Dort bilden ohne Zweifel die Ionen wohl Anlagerungsprodukte, aber erst nach sehr vielen Zusammenstössen. Es ist durch die Massenspektroskopie festgestellt, dass von den einfachen Gasen lediglich das Wasserstoffion eine häufige Anlagerungsreaktion zeigt.

Bei anderen Gasen als H_2 treten weitere neue Elementarprozesse auf. Meistens werden zunächst die Ionen der Moleküle des untersuchten Gases gefunden ; dann treten bei höherer Elektronenergie auch noch andere Ionenarten auf, die den Zerfallsprodukten des

(1) FORSCH und KALLMANN, *erscheint demnächst in der Zeitschrift für Physik.*
(2) Beim Ammoniak scheint ein NH_4^+-Ion gebildet zu werden.

untersuchten Moleküls entsprechen, und zwar sind bei manchen Gasen diese Ionen primär gebildet, d. h. sie entstehen direkt durch den Elektronenstoss. Bei anderen Gasen wiederum rühren diese bei höheren Elektronenergien gebildeten Ionenarten aus einem sekundären Elementarprozess her. Man erkennt dies daran, dass die Intensität dieser Ionen relativ zur Intensität der ursprünglichen Molekülionen mit dem Drucke ansteigt.

Aus den Messungen an verschiedenen Gasen geht hervor, dass Ionen der Zerfallsprodukte des Moleküls primär meistens nur mit einer relativen Intensität von einigen Prozent gebildet werden. Merkwürdiger Weise zeigt sich aber, dass sekundäre Ionen bei genügend hohem Druck oft den Rest der ursprünglich gebildeten Molekülionen an Intensität übertreffen. Wir haben oben darauf hingewiesen, dass dies eigentlich nicht zu erwarten wäre, denn sekundäre Dissoziationen ohne chemische Reaktion können bei zweiatomigen Gebilden nur beruhen auf der Bildung eines Molekülions, das noch überschüssige Energie in Form von *Elektronenenergie* besitzt. Dass bei höheren Elektronengeschwindigkeiten praktisch nur solche Molekülionen gebildet werden sollen, die auch noch innere Elektronenenergie besitzen, scheint uns nur schwer verständlich. Wir haben daher die Vermutung, dass die gefundene sekundäre Dissoziation der Ionen vielleicht doch noch auf eine andere Ursache zurückzuführen ist (1).

Ich möchte nun dazu übergehen, Ihnen kurz die Versuchsergebnisse, soweit sie bisher vorliegen, mitzuteilen :

Wasserstoff (2). — Molekülionenbildung bei etwa 16,5 Volt. Gleichzeitig Bildung von H_3-Ionen und H_1-Ionen. Die H_3-Ionen entstehen aus der Reaktion.

$$H_2^+ + H_2 = H_3^+ + H.$$

Die H_1^+-Ionen entstehen ebenfalls bei 16,5 Volt und zwar durch eine Reaktion der H_2^+-Ionen an der Wand. Ohne chemische Reaktion könnten sie nämlich erst bei einer Elektronenenergie von 17,9 Volt entstehen. (17,9 Volt = 13,52 Volt Ionisierungsspannung des H-Atoms + 4,36 Volt Dissoziationswärme des Wasserstoffmoleküls). Theoretisch hat sich ergeben, dass die wahre Ionisie-

(1) *Anmerkung bei der Korrektur.* Inzwischen konnten B. Rosen und ich zeigen, dass die beim N_2 gefundene starke N_1^+ Bildung in der Tat nicht auf einer sekundaren Dissoziation ohne chemische Reaktion beruht.

(2) Smith, *Phys. Rev.*, 25, 452, Hognes u. Lunn, *Phys. Rev.*, **26**, 44. Kallmann u. Bredig, *Z. Physik*, **34**, 16. Kallmann u. Dorsch, *Z. Physik*, **44**, 565.

rungsspannung des Wasserstoffmoleküls, (d. h. die kleinste Energie bei der ein Wasserstoffmolekülion ohne irgend welche innere Energien gebildet werden kann), bei etwa 15,2 Volt liegt. Gebildet werden Wasserstoffmolekülionen aber frühestens bei 16,5 Volt, also muss das gewöhnlich gebildete Molekülion schon etwas über 1 Volt Kernschwingungsenergie besitzen. Andererseits haben wir soeben gesehen, dass bei noch etwa 1 Volt höherer Elektronenenergie das Molekülion schon dissoziieren kann. Nun zeigt das Experiment, dass beim Wasserstoff primäre Dissoziation mit merklicher Ausbeute nicht vorkommt, also Wasserstoffmolekülionen mit mehr als 2,7 Volt Kernschwingungsenergie werden nicht gebildet. Es beschränkt sich also die ganze Wirkung der Elektronen im wesentlichen darauf, Molekülionen zu bilden, von wenigstens 2,3Volt Kernschwingungsenergie ; mehr als 2,7 Volt Kernschwingungsenergie wird aber schon nur noch mit verschwindender Häufigkeit angeregt.

Sauerstoff (1).—Bei 13,5 Volt Molekülionen, bei 20 Volt Atomionen; der Bildungsprozess ist primärer Natur, da die relative Intensität der O-Atomionen druckunabhängig ist. Der nähere Mechanismus der Bildung der Atomionen ist noch unbekannt. Bei höheren Spannungen etwa 5 % Atomionen.

Stickstoff (2). —Bei 16,3 Volt Molekülionen, oberhalb 24 Volt mit Sicherheit auch Atomionen, ihre relative Intensität steigt mit dem Drucke an; bei hohen Drucken und genügend hoher Spannung, etwa 40 Volt, sind 5 mal mehr Atomionen als Molekülionen gefunden worden. Daraus hat man bisher auf eine sekundäre Dissoziation des Molekülions geschlossen. Inzwischen ist es uns gelungen zu zeigen, das diese nur schwer verständliche Deutung in der Tat unzutreffend ist (siehe Anmerkung S. 117).

Aus den Messungen geht hervor, dass schon bei 30 Volt Elektronengeschwindigkeit praktisch auf jeden Ionisationsvorgang bei nicht zu kleinen Drucken die Bildung eines Atomions und damit die eines Stickstoffatoms kommt, also eine sehr erhebliche Bildung von Stickstoffatomen.

Stickstoffoxyd (3). — Bei 11 Volt Molekülionen, bei 20 Volt O-Atomionen, bei 21 Volt N-Atomionen. Die Atomionen werden primär gebildet, ihre Ausbeute beträgt nur einige Prozent.

(1) Hogness u. Lunn, *Phys. Rev.*, 26, 786
(2) Hogness u. Lunn, *Phys. Rev.*, 27, 732.
(3) Hogness u. Lunn, *Phys. Rev.*, 30 26

Salzsäure [1]. — Bei 15,3 Volt werden Molekülionen gebildet, ausserdem treten noch H-Atomionen auf. Diese scheinen jedoch durch irgend eine chemische Reaktion gebildet zu werden.

Blausäure (*). — Bei 14,8 Volt entstehen Molekülionen, bei 2,5 Volt höherer Elektronenenergie entstehen wahrscheinlich NH-Ionen, bei 18 Volt entstehen H-Ionen. Sekundäre Ionenbildung ist nicht gefunden. Es ist nicht sicher, ob die H-Ionen nicht etwa durch eine chemische Reaktion gebildet worden sind.

Cyan (*). — Bei 17 Volt entstehen CN-Ionen, bei 22 Volt C_2N_2-Ionen. Es entsteht also das Ion eines Zerfallsproduktes hier früher als die Cyanionen selber. Die Cyanionenintensität ist etwas vom Elektronenstrom abhängig. Es könnte also hier evtl. eine Dissoziation des Cyans durch den Elektronenstrom vorliegen.

Wasser [2]. — Bei 13,5 Volt entstehen Wasserionen, ungefähr bei derselben Energie entstehen OH-Ionen. Bei hohem Druck überwiegt die OH-Ionenintensität.

Ammoniak [3]. — Bei 10,5 Volt entstehen Molekülionen. Es sind NH-Ionen, NH_2, NH_3, NH_4-Ionen gefunden worden. Bei hohem Druck scheinen NH^+ zu überwiegen.

Aethylen (*). — Bei 10 Volt treten Aethylenionen auf, wahrscheinlich sind verschiedene Ionen C_2H_4, C_2H_3 usw. vorhanden. Eine Zerspaltung der CC-Bindung ist nicht gefunden worden.

Aethan (*). — Bei 14 Volt treten Aethan-Ionen auf. Es entstehen eines Reihe Ionen mit 2C-Atomen und verschiedener Zahl H-Atomen. Im Massenspektrographen erscheint anstelle des Aethanions ein breites Band, welches noch nicht aufgelöst worden ist. Ausserdem entstehen C-Atomionen bei einer Elektronenenergie von 16 Volt. Die Ausbeute beträgt nur 1 %.

Damit sind die wichtigsten Ergebnisse der bisherigen Messungen mitgeteilt. Bei den Prozessen, bei denen die Intensität eines Ions vom Druck abhängt, scheint es merkwürdigerweise immer so zu sein, dass derjenige Bestandteil, dessen Intensität mit wachsendem Druck ansteigt, bei hohem Druck auch überwiegt, während primäre Dissoziationsprodukte immer nur mit geringer Ausbeute entstehen.

Ueberblickt man das Ergebnis der bisherigen Messungen, so kommt man zu dem Resultat, dass man für einen Teil der Messergeb-

[1] Barton, *Phys. Rev.*, **30**, 614.

[2] Barton, *Phys. Rev.*, **31**, 822.

[3] Bartlett *Phys. Rev.*, **31**, 1129 auch Kallmann u. Dorsch, *noch nicht publiziret.*

(*) Kallmann und Dorsch, *noch nicht veröffentlicht.*

nisse eine befriedigende Erklärung besitzt. In vielen Fällen hingegen ist der Elementarprozess noch nicht in allen Einzelheiten bekannt, es ist jedoch zu hoffen, dass die massenspektrographische Untersuchung der Ionisationsvorgänge Hand in Hand mit dem chemischen Nachweis der gebildeten Atome uns weiter Aufklärung über den Mechanismus der elementaren Wechselwirkung zwischen Molekülen und freien Elektronen liefern wird.

SUR LA PRÉDISSOCIATION

PAR M.

G. WENTZEL (Zurich)

RÉSUMÉ. — « La vitesse de réaction de la décomposition spontanée de certaines molécules activées (« prédissociation » de V. HENRI), calculée d'après les lois de la mécanique quantique, se trouve en accord avec les expériences de V. HENRI.

C'est à V. HENRI [1] qu'est due la découverte de la " prédissociation ". Le phénomène consiste en un élargissement des lignes d'absorption provenant de certains niveaux, dans les spectres de bandes de S_2, NO_2 et de plusieurs combinaisons organiques. De plus, les niveaux en question n'apparaissent que très faiblement en émission (fluorescence) ; enfin, les molécules "*prédissociées*", ainsi que HENRI les dénomme, sont chimiquement très actives. On doit donc se représenter la prédissociation comme un état d'excitation de la molécule, persistant pendant un certain temps que nous appellerons sa " durée de vie ", et suivi de la dissociation spontanée de la molécule. D'après le principe de correspondance de BOHR, l'élargissement $\Delta\nu$ des lignes d'absorption et d'émission est approximativement égal à l'inverse de la durée de vie des états excités. On peut, des photographies de HENRI, conclure à des durées de vie de l'ordre de 10^{-11} à 10^{-12} sec. Ces durées sont beaucoup plus courtes que celles (10^{-8} sec) qui se déduisent de l'amortissement des vibrations par rayonnement. Il s'agit donc en l'occurence d'un processus de dissociation purement mécanique, sans intervention

[1] V. HENRI, *Structure des molécules*, Paris, 1925.

de rayonnement, qui, du point de vue de la mécanique quantique, est analogue au phénomène d'ionisation spontanée (effet photoélectrique composé) découvert par P. Auger [1]. Environ une molécule sur mille, seulement, retourne à l'état non excité en émettant un rayonnement ; les autres se décomposent sans rayonnement, ce qui explique la faible fluorescence et la forte activité chimique.

Cette explication ne vaut, bien entendu, que pour les spectres de bandes, dont les lignes ont une largeur indépendante de la température et de la pression. Dans le cas de plusieurs molécules organiques récemment étudiées par Henri, il s'agit certainement de phénomènes plus compliqués, où l'interaction de différentes molécules joue un rôle essentiel. Nous ne nous occuperons pas de ce cas ici.

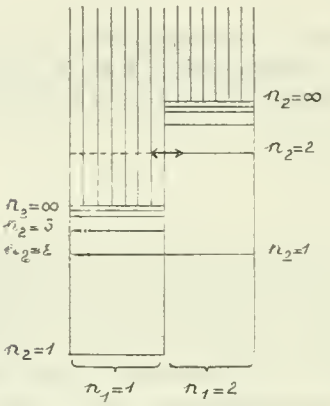


Fig. 1.

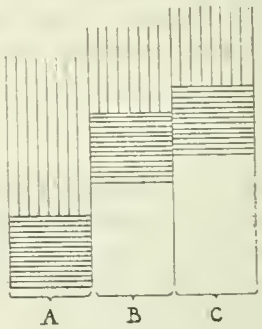


Fig. 2.

On peut calculer ou du moins estimer par la mécanique quantique la durée de vie des molécules prédissociées tout comme dans le cas du phénomène d'Auger [2]. Pour la clarté, nous considérons d'abord la théorie du phénomène pour l'atome d'Hélium.

Il est essentiel que le niveau excité coïncide avec un terme du spectre continu (" résonance ") ; c'est le cas pour le niveau $n_1=2$, $n_2=2$ de l'atome d'Hélium (fig. 1) où n_1 et n_2 représentent les nombres de quanta principaux des deux électrons dans l'atome. Si, en première approximation, on considère les deux électrons

[1] G. Wentzel, *Physik.*, *Z.*, **29**, 335 (1928) ; K. F. Bonhoeffer, et L. Farkas, *Z. phys. Chemie*, **134**, 337 (1928).

[2] G. Wentzel, *Z. Physik*, **43**, 524 (1927), *Physik Z.*, **29**, 333 (1928), E. Fues, *Z., Physik*, **43**, 726 (1927).

comme " hydrogénoïdes ", sans action mutuelle, les systèmes de niveaux correspondant à $n_1 = 1$ et $n_1 = 2$ sont indépendants l'un de l'autre ; quand , par contre, l'action mutuelle (suivant la loi de Coulomb) est prise en considération, les deux fonctions fondamentales de SCHRODINGER qui sont en résonance interviennent sous forme de combinaison linéaire. D'où l'on peut calculer la probabilité du passage du niveau discontinu au niveau continu, en d'autres termes la probabilité de l'ionisation spontanée. La théorie a été appliquée aux cas étudiés par AUGER (*A*, *Kr*, *Xe*) et s'est trouvée en concordance satisfaisante avec les observations.

La transposition de cette théorie au cas de *molécules* ressort de la figure 2. On y a représenté schématiquement un spectre de bandes avec ses systèmes de termes dus aux niveaux électroniques et aux oscillations des noyaux dans la molécule ; on n'y a pas représenté les termes de rotation. Le spectre continu qui prolonge chaque fois les spectres d'oscillation correspond à la dissociation de la molécule.

Le calcul par la mécanique quantique peut être esquissé comme suit : On calcule, en première approximation, les oscillations des électrons en supposant les *noyaux fixes* ; à cette approximation, les systèmes de niveaux A, B, C,... (fig. 2) sont indépendants. Ce n'est qu'en seconde approximation, lorsque l'on a égard à l'influence du mouvement des noyaux sur celui des électrons, qu'apparaît un couplage entre les niveaux discontinu (B) et continu (A) en " résonance " et qui a pour effet de dissocier spontanément la molécule représentée par le niveau discontinu. J'ai effectué les calculs et me suis assuré que la probabilité de transition est de l'ordre de grandeur de l'élargissement des lignes du spectre observé par HENRI (10^{11} à 10^{12} sec^{-1}) (1).

De plus, le calcul montre que la probabilité de décomposition est en général d'autant plus *faible* que le niveau considéré se trouve plus haut au dessus de la limite du spectre continu. Cela veut dire que les molécules n'aiment pas se décomposer en emportant une énergie cinétique trop grande. En effet, on connaît des termes de bandes supérieures à la limite de dissociation qui sont bien nettement quantifiés. Mais, dans certains cas singuliers, on peut déduire des formules théoriques que la durée de

(1) M. R. de L. KRONIG a bien voulu me montrer le manuscrit d'un travail (*Zeit. Phys.*,...) dans lequel il a fait un calcul d'estimation analogue au mien ; toutefois, son calcul s'applique avant tout au cas de la résonance mutuelle de *deux niveaux discontinus*, ce qui donne lieu aux perturbations bien connues des spectres de bandes.

vie doit dépendre d'une façon quasi périodique du nombre quantique des oscillations. Un tel cas semble être réalisé dans le spectre d'adsorption de la vapeur du soufre S_2. On peut très bien, sur les photographies obtenues par V. Henri, constater que les raies de bande, à partir de la « limite de prédissociation » $\lambda = 2792$ Å, deviennent plus floues et plus nettes alternativement.

D'ailleurs, du $h\nu$ de cette limite, on déduit pour la chaleur de dissociation de la molécule S_2 la valeur de 102.000 calories.

On peut être toutefois satisfait d'avoir vérifié, dans un cas très simple, que la mécanique ondulatoire permet d'estimer la vitesse de réactions chimiques.

DISCUSSION

M. E. Briner. — Le terme « état de prédissociation » est-il bien utile à côté d'autres tels que état d'activation, état critique, employés dans des sens à peu près analogues ? L'état de prédissociation se différencie-t-il suffisamment de l'état d'activation pour légitimer un terme spécial ? »

R. Wurmser. — Le terme de prédissociation employé par Victor Henri n'est aucunement un mot nouveau équivalent à celui d'activation. Des molécules peuvent être activées sans être prédissociées. L'état de prédissociation caractérise un relâchement entre les atomes. découvert par Victor Henri en étudiant la structure des spectres, Ce relâchement, produit par certaines radiations, n'existe pas dans la simple activation produite par des radiations plus courtes.

M. F. Perrin. — Est-il possible de donner une interprétation aussi satisfaisante du phénomène de la prédissociation *thermique* ?

BAND SPECTRA OF MOLECULES WITHOUT UNUSED VALENCY ELECTRONS

BY

C. P. SNOW

Communicated by. Eric. K. RIDEAL (Cambridge)

RÉSUMÉ. — Il y a plusieurs faits expérimentaux qui semblent indiquer l'existence des spectres des bandes « carried » pour quelques molécules ayant un système de 8 électrons externes.

L'auteur expose les faits et suggère une hypothèse pour lesexpliquer.

The generalisation of MECKE [1] and MULLIKEN has met with such success in the interpretation of electronic band spectra that its foundations are assured. As is well known, it makes an analogy between atomic and molecular spectra. Thus, CN, which has one unused valency electron, is shown to resemble Li, also with one valency electron ; the heads of the CN bands fall into a doublet system similar in multiplicity to the Li line spectrum. This principle, in the hands of Mulliken and others, has given a key to the analysis of the spectra of a number of diatomic molecules. For the valency electrons n, l and j levels have been allotted, and the theory accounts for a mass of experimental fact.

It has been assumed, however, that such an unused valency electron is necessary for the production of a molecular spectrum. No band spectrum has been thought possible for a closed octet of the type of HF or NaCl. Experimental evidence gives some support to this ; there is no sign of a spectrum due to an alkali

[1] *Z. Physik*, 23, 261, 1924.

halide, a fact which puzzled early workers in the field (see Kayser's Handbuch). The writer has made a search by a variety of methods, and has found no trace of bands.

Yet the problems is complicated by considerations which are not favourable to the banning of the closed octet as a possible source of bands. In the field of diatomic molecules, the most important of these are :

(I) The bands of the alkaline earth oxides CaO and SrO (not BaO, the familiar bands of which are probably « carried » by the BaO_2 molecule). There is difficulty in the suggesting of any other cause of the formation of these bands than the saturated molecules.

(ii) The electronic bands of HCl, found by LEIFSON [1] in absorption from 2150 A to 1270 A, and even lower in the SCHUMANN region. The postulate of a mechanism of absorption different from that of emission is possible, but not satisfactory ; failing it, this work points definitely to a no-valency electron « carrier ».

(iii) The existence of atomic line-spectra of Neon. The system of a core and an emitting electron is, of course, abandoned.

It is suggested that an attempt at the unravelling of the CaO or SrO bands upon the lines of PASCHEN's analysis of the Neon spectrum might be fruitful. Unfortunately, both the oxide bands and the Neon lines are extremely complex. The HCl bands, which might be more amenable to treatment, need a development of technique before their detail can be exposed.

The non-appearence of bands of the alkali halides remains to be explained. Probably the completely heteropolar nature of these molecules is the determining factor ; in the limiting case of electronic transference, molecular spectra would not be expected. The wave mechanics in the hands of Heitler and London have caused HCl to be regarded no longer as a true heteropolar compound dipole, a conclusion which has been the tendency of modern theory for some time [2] (see the report of the Leipzig Conference. Accordingly, it is not surprising that the molecule is so bound as to be a « carrier ». The confusion of NaCl with the apparently similar HCl has been responsible for the idea of the class of closed octet diatomic molecules which cannot produce bands.

Further support to this argument is given by the research of

[1] *Astrophys.*, J., **63**, 73 (1926).
[2] *Physik. Z.*, **16**, 556

Henri and his school upon the electronic bands of a variety of polyatomic molecules. His recent investigation with Schou upon the Formaldehyde molecule (1) show a mechanism of the same kind as the valency electron mechanism in diatomic molécules ; but many of his analyses are con cerned with molecules (e. g. $COCl_2$, $CSCl_2$) which cannot have such valency electrons. Hence, there arise three alternatives :

(i) An absorption mechanism different in kind from that of emission ;

(ii) A mechanism for polyatomic molecules different from that of diatomic molecules ; (ii) may be taken alone or combined with (i).

(iii) a recognition of the no-valency electron molecule as a « carrier ».

The Formaldehyde analysis repudiates (i) and (ii) at least partly ; and the weight of evidence, as in diatomic molecules, seems to be with (iii). It would be interesting to know Henri's opinions.

Labotratory of Physical Chimi-try Cambridge. Eng.

(1) *Z. Physik*, July, 1928, p. 774.

ÜBER ATOMVEREINIGUNG UND MOLEKÜLZERFALL

VON

K. F. BONHOEFFER (Berlin)

RÉSUMÉ. — Il est possible d'étudier expérimentalement dans une série de cas de processus de la formation des molécules à partir des atomes et leur décomposition en atomes. Le mécanisme de ces réactions dépend de la structure des atomes et des molécules et de leur état d'excitation.

Aucun mécanisme ne semble montrer une grande vitesse de combinaison. On s'explique ainsi, que des atomes et des radicaux libres, comme la spectroscopie des derniers temps nous le montre, aient en milieux gazeux libre une plus grande existence qu'on ne le pensait auparavant.

Ich möchte Ihnen zusammenfassend über einige Versuche berichten, an denen ich während der letzten Jahre beteiligt war, und die im Zusammenhang mit der Frage der Atomvereinigung und des Molekülzerfalls stehen.

Dabei möchte ich mit dem einfachsten Falle beginnen und zwar mit der Vereinigung zweier Wasserstoffatome zu einem Wasserstoffmolekül. Wir kennen hier dank der neuen Quantentheorie die « Kräfte », die die chemische Bindung der beiden Atome zu einem Molekül bewirken. Wenn sich zwei Wasserstoffatome begegnen, so können sie nach Heitler und London je nach der Einstellung ihres Elektronenspinns auf zwei verschiedene Weisen mit einander wechselwirken. Entweder wirken sie aufeinander, wie zwei Edelgasatome, d. h. sie stossen sich in erster Näherung ab, oder es wirken die « Valenzkräfte », die Atome ziehen sich an, und eine Vorbedingung für die Molekülbildung ist gegeben. Das Experiment

zeigt nun, dass im allgemeinen, weder im einen noch im anderen Falle, d. h. auch nicht im Falle der Anziehung der gegenseitigen Valenzen Vereinigung zustande kommt. Es ergibt sich vielmehr, dass eine Vereinigung von 2 Wasserstoffatomen im Gasraum zu einem Molekül überhaupt nur einen Ausnahmefall darstellt. Um dies zu zeigen, erzeugt man die Wasserstoffatome auf dem Wege einer Gasentladung durch molekularen Wasserstoff. R. W. Wood hat Bedingungen angegeben, die hierfür besonders günstig sind. Es gelang, diese weiter zu vervollkommnen und mit schnell ziehenden Luftpumpen dieses atomare Gas aus der Entladung durch Glasrohre von 1,5 cm Weite über Strecken von mehreren Metern hinwegzupumpen. Dabei behält es eine Konzentration, wie aus neueren Versuchen von Harteck hervorgeht, von ca. 50 % freier Atome.

Wenn man nun die Strömungsgeschwindigkeit des Gases misst, und im stationären Strömungszustand an verschiedenen Stellen die Konzentration, so kann man die Vereinigungsgeschwindigkeit bestimmen. Da die Wasserstoffatome chemisch reaktionsfähig sind, so kann man solche Konzentrationsmessungen auf chemischem Wege durchführen. Wir haben dazu die Reaktion der Wasserstoffatome mit festem Schwefel und mit gasförmigen Brom benutzt und gefunden, dass bei ca. 0,5 mm Druck die Lebensdauer (d. h. Halbwertszeit) ca. 1 Sekunde ist (1). Da dies infolge möglicher Wandreaktionen nur eine obere Grenze für die Vereinigungsgeschwindigkeit im Gasraum darstellt, so folgt aus der Gaskinetik, dass höchstens jeder millionste Stoss zu einer Vereinigung führt. Es schien mir nahe zu liegen, an Gedanken von Boltzman und Herzfeld anknüpfend, zu vermuten, dass eventuell Dreierstösse eine Vereinigung herbeiführen könnten. Dazu gab besonders folgender Versuch Veranlassung : Führt man Metalldämpfe oder andere Substanzen niederer Anregungsenergie in den Strom des atomaren Wasserstoffs ein, so werden diese zum Leuchten angeregt. Wenn man nicht Zwischenverbindung dieser Substanzen mit atomarem Wasserstoff annehmen will, so bleibt für die Deutung dieser Erscheinung nur die Erklärung, dass das Metallatom in einem Dreierstoss angeregt wird (2). Für diese

(1) Kaplan hat in neueren Versuchen noch eine merkbare Aktivität nach 10 sec. festgestellt, was gut zu obiger Halbwerts zeit passt.

(2) Kaplan hat kürzlich (*Phys. Rev.*, 1928) diese Vorstellung der Dreierstossvereinigung mit Erfolg ausbauen können und wesentliche Einzelheiten der Versuchsergebnisse dabei geklärt.

Auffassung, dass bei einer Vereinigung zweier Atome ein Dreierstoss erforderlich ist, ist später von BORN und FRANCK ein wichtiges Argument aus der Quantentheorie beigebracht worden. Von ihnen wurde gezeigt, dass die Annahme einer strahlungslosen Vereinigung zweier Atome im Zweierstoss zu Schwierigkeiten mit den Erhaltungssätzen von Energie und Impuls führt, wenn man die Tatsache der (nach Ausweis der Spektren) scharfen Quantelung der Energiezustände von Atomen und Molekülen berücksichtigt. Dass überhaupt der Dreierstoss bei den möglichen Vereinigungsprozessen eine Rolle spielen muss, erkennt man daran, dass er der inverse Prozess zu der Dissoziation eines Moleküls durch Stoss ist. Und dieser Vorgang ist ja erwiesenermassen ein häufig vorkommender Prozess.

Anstelle der Frage nach der Rolle der Stösse bei Vereinigung und Zerfall hat früher mehr die Frage nach der Rolle der Strahlung im Vordergrund des Interesses gestanden. Diese ist in den letzten Jahren im wesentlichen durch die Arbeiten von FRANCK und seinen Mitarbeitern geklärt worden. Unabhängig von diesen Arbeiten, deren erste die Untersuchung von DYMOND über das Verhalten des Joddampfes darstellt, haben GERKE und TINGEY sowie Herr STEINER und ich sich mit der Frage des photochemischen Jodwasserstoffzerfalls beschäftigt, und aus dem kontinuierlichen Verlauf des Spektrums auf einen direkten Zerfall des Moleküls unter dem Einfluss der Strahlung geschlossen. Diese Schlüsse haben sich in Versuchen von Herrn FARKAS und mir bestätigt. Fluoreszenz, wie insbesondere photochemische Versuche bei niedersten Drucken, ergaben das eindeutige Resultat, dass eine primäre Dissoziation vorliegt. Es lassen sich dabei die intermediär entstehenden freien Atome direkt nachweisen. So z. B. zeigen die entstandenen Wasserstoffatome in ihrer Adsorptionsfähigkeit das charakteristische Verhalten der Wasserstoffatome, wie wir es durch LANGMUIR kennen. Oder man kann aus einer dünnen Schicht von festem Jodwasserstoff nach Art eines lichtelektrischen Effektes Wasserstoffatome losreissen. Es ist also aus den Versuchen zu schliessen, dass ein Molekül durch Strahlung direkt ohne vermittelnden Stoss zerfallen kann.

Daraus folgt umgekehrt, dass Atome unter Strahlungsemission direkt zu Molekülen zusammentreten können. Man kann sogar nach Arbeiten von R. BECKER und MILNE über das Ionisationsgleichgewicht aus dem Absorptionskoeffizienten solcher Zerfallskontinua auf die Vereinigungswahrscheinlichkeiten schliessen ;

diese Ueberlegungen sind denen von EINSTEIN zur Ableitung des PLANCK schen Strahlungsgesetzes ganz analog. Man erhält so für einen Stoss bei den üblichen Extinktionskoeffizienten verschwindend geringe Vereinigungswahrscheinlichkeiten (ca. 10^{-10}). Eine obere Grenze für eine solche Wahrscheinlichkeit ist übrigens auf Grund einer ganz anderen Vorstellung gegeben. Nach ihr dürfte, da stets ein Elektronensprung mit solchen Vereinigung verknüpft gefunden worden ist, der Ausbeutefaktor höchstens von der Grössenordnung

$$10^{-14} \cdot 10^{8} = 10^{-6},$$

Dauer eines Stosses $\times$ Übergangswahrscheinlichkeit des Elektrons sein.

Wir haben bis jetzt zwei Fälle von Vereinigung und Zerfall besprochen. Erstens den Fall des Dreierstosses und zweitens den mit der Strahlung eines kontinuierlichen Spektrums verknüpften. Wir glauben aber, dass nach den experimentellen Befunden noch ein dritter in Betracht zu ziehen ist und das ist der folgende :

V. HENRI hat bei einer Reihe von Molekülen Spektren entdeckt die er durch das Wort Prädissoziationsspektren kennzeichnet. Ihr Merkmal ist eine Verwaschenheit die bewirkt, dass eine Rotationsstruktur nicht zu erkennen ist. V. HENRI drückt das so aus, dass er sagt, die Rotationen sind nicht mehr gequantelt. Wir haben Versuche am Ammoniak gemacht, dessen Absorptionsspektrum nach HENRI und nach LEIFSON ein Prädissoziationsspektrum ist. Wir möchten danach glauben, dass auch bei diesen Prädissoziationsspektren das Molekül direkt ohne Vermittlung von Stössen mit fremden Molekülen zerlegt wird. Es findet nämlich bei den niedersten Drucken unterhalb eines 1000-stel Millimeters noch eine rasche Zersetzung des NH_3-Moleküls statt; weiter kann man zeigen, dass das Molekül, welches durch Licht oder Elektronenstoss Energie aufgenommen hat, diese nicht oder jedenfalls sehr selten wieder in Form der Strahlung abgibt.

Uns scheint folgende Auffassung eine Deutung sowohl für das Spektrum als auch für die eben ausgeführten Erscheinungen zu geben. Der Vorgang ist ein Analogon an den von AUGER entdeckten Prozessen am Atom. Wie dort ein angeregtes Atom anstelle eines Lichtquants, ohne zu strahlen, ein Elektron entsprechender Geschwindigkeit emittiert, so zerfällt hier das angeregte Molekül strahlungslos in zwei Teile. Solche Prozesse müssen nach der neue-

ren Quantentheorie vorkommen, soweit die Anregungsenergie die Dissoziationswärme überschreitet und eine Koppelung zwischen der Elektronenenergie und der Kernschwingungsenergie besteht. Sie werden dort als eine Art Resonanzerscheinung aufgefasst zwischen kontinuierlichem und diskretem Spektrum. Wird die Lebensdauer des Anregungszustandes des Moleküls durch den Zerfall wesentlich verkürzt, so tritt eine entsprechende Linienverbreiterung der Absorptionslinien ein, und wir meinen, dass so die mangelnde Rotationsstruktur zu erklären ist.

Ein Vereinigungsmechanismus, der in gewisser Beziehung dem hier beschriebenen Zerfallsprozess invers ist, wurde von POLANYI und WIGNER in einer theoretischen Arbeit diskutiert

SUR L'ACTIVATION DU PEROXYDE D'AZOTE

PAR M.

R. G. W. Norrish (Cambridge)

Résumé. — L'auteur montre que le rendement photochimique tombe rapidement quand la longueur d'onde augmente alors que l'absorption reste élevée. Il établit que la décomposition se fait selon les formules.

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO_2' \quad \text{et} \quad NO_2' + NO_2 \rightarrow 2NO + O_2.$$

On a montré [1] que le peroxyde d'azote est décomposé par la lumière de la lampe à vapeur de mercure, la décomposition pouvant se représenter par la formule :

$$2NO_2 \overset{\text{lumière}}{\rightleftharpoons} 2NO + O_2$$

Puisque les produits de la décomposition reproduisent spontanément le peroxyde d'azote, le résultat est l'établissement d'un équilibre photochimique accompagné d'une augmentation de pression. Le présent travail étudie comment la décomposition dépend de la longueur d'onde de la lumière absorbée, étude déjà faite en partie par Dickinson et Baxter [2] par une méthode différente de celle que j'ai moi-même employée.

Les lumières monochromatiques de différentes longueurs d'onde furent obtenues avec une lampe à vapeur de mercure à l'aide de filtres colorés. La réaction se produisait dans un cylindre de quartz à bases planes à la température de 25° C. La quantité de lumière

[1] *J. Chem. Soc.*, 761 (1927).
[2] *J. A. C. S.*, **50**, 774 (1928).

absorbée était mesurée par une cellule photo-électrique de sodium calibrée au préalable au moyen d'une pile thermoélectrique. L'augmentation de pression était mesurée par un manomètre Bourdon.

Quand l'équilibre est établi, l'augmentation de pression, compte tenu de l'association du peroxyde d'azote, mesure les quantités d'oxygène et d'oxyde d'azote produits.

Nous pouvons calculer la vitesse de la recombinaison de ces deux gaz par le coefficient de vitesse, mesuré par BODENSTEIN et LINDNER [1]. Puisque le système est en équilibre, le nombre de molécules de peroxyde d'azote formées par cette recombinaison est égal au nombre de molécules décomposées photochimiquement. Une comparaison de ce nombre avec le nombre de quanta absorbés donne le rendement quantique. Ces résultats sont représentés dans le tableau et dans la figure 1. On verra que l'absorption de la lumière reste très forte, alors que le rendement photochimique tombe rapidement avec l'augmentation de la longueur d'onde. Ce fait a déjà été observé par DICKINSON et BAXTER [2]. A la fin, le rendement quantique devient constant lorsque les longueurs d'onde diminuent, et il est indépendant de la pression du peroxyde d'azote.

Nous avons déjà montré que rien ne prouve la photodissociation spontanée d'une seule molécule de peroxyde d'azote. La décomposition est bimoléculaire et il n'y a aucune évidence de la formation d'oxygène atomique. Une autre preuve de ce fait est que le spectre d'absorption du peroxyde d'azote est d'une structure fine, du moins jusqu'à 376 $\mu\mu$; nous pouvons donc conclure que le peroxyde d'azote se décompose selon la formule :

$$NO_2 + h\nu = NO_2'$$
$$NO_2' + NO_2 = 2NO + O_2.$$

Je crois que c'est la première fois qu'on montre une interruption assez brusque intervenant dans une réaction photochimique conformément à l'augmentation de la longueur d'onde ; et le fait est important pour comprendre le mécanisme de l'activation photochimique.

La chaleur absorbée dans la décomposition thermique du peroxyde d'azote à 22° centigrades est 26.000 calories pour [2 NO_2]. La chaleur de l'activation pour la même réaction calculée d'après le coefficient thermique (1,5) par l'équation d'Arrhenius est d'environ 32.000 calories à 350° centigrades. Il n'y a aucun accord entre

[1] *Z. phys. Chemie*, **100**, 87 (1922).
[2] *Loc. cit.*

ces nombres et la grandeur du quantum de radiation effective $Nh\nu$ est, par exemple :

à 366°.....	76.000 calories
à 405°.....	69.000 »

Il semble donc qu'il est nécessaire d'établir une distinction entre l'activation photochimique et l'excitation spectrale. C'est un fait bien connu que beaucoup de molécules peuvent absorber plus d'énergie qu'il est nécessaire pour leur décomposition, sans aucune espèce de réaction. C'est aussi le cas ici pour les longueurs d'ondes supérieures à 436 $\mu\mu$.

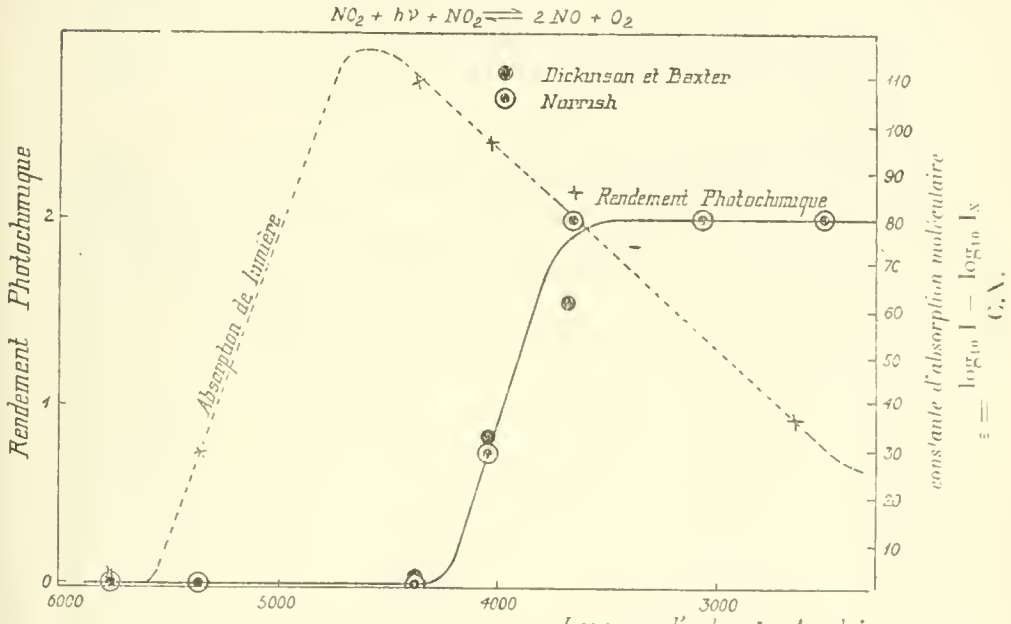


Fig. 7.

FRANCK a montré qu'il est possible à certaines molécules de transférer une grande part de leur énergie d'excitation aux vibrations moléculaires, soit par une transformation intérieure soit par une collision du deuxième ordre.

Je crois que pour l'activation photochimique ceci est toujours le cas, et que seule l'énergie qui se dégrade sous forme de vibrations moléculaires est effective dans les transformations photochimiques. Ce sera là une partie indéterminée de l'énergie d'excitation, si bien que la grandeur du quantum absorbé sera rarement en accord avec la chaleur d'activation thermique.

Dans le cas où l'activation photochimique seule est insuffisante pour la réaction de deux molécules en collision le rendement quantique sera inférieur à deux ; puisqu'il sera nécessaire d'augmenter le déficit par l'activation thermique. On peut calculer l'énergie nécessaire pour augmenter l'activation photochimique par la formule :

$$\frac{\gamma}{2} = e^{-\frac{E}{RT}}$$

par exemple à 405 $\mu\mu$, $\gamma = 0{,}7$.

De là : E = 600 cal.

Cela correspond à un coefficient thermique de 1,035 pour la réaction photochimique. Avec une lumière de plus grande longueur d'onde, par exemple 546 $\mu\mu$ l'activation thermique demandée sera beaucoup plus grande ; il est probable, donc, qu'à de plus hautes températures la décomposition photochimique doit avoir lieu dans le bleu et le vert.

Longueur d'onde λ — $\mu\mu$	Constante d'absorption moléculaire $\varepsilon = \frac{\log_{10} I - \log_{10} I_X}{C.X.}$	Pression de NO_2 mm Hg.	Rendement photochimique Molécules décomposées quanta absorbés
579	petit	223	0,00
536	29	32 150 190	0,00 0,00 0,00
436	110	10 50 100 150	0,00 0,00 0,00 0,00
405	95	22 56 100 265	0,69 0,77 0,71 0,64
365	85	22 56 100 265	2,15 2,16 1,90 2,09
316-253	34	21 48 105 213	2,04 2,00 1,87 2,44

Laboratory of Physical Chemistry, Cambridge.

October 1928.

DISCUSSION

M. Farrington Daniels. — I should like to ask Dr. Norrish if he used essentially the same light filters that Baxter and Dickinson used.

DIE CHEMISCHEN WIRKUNGEN DER RONTGENSTRAHLEN

VON

Dr Paul Günther (Berlin)

Résumé. — 1. On rappelle les phénomènes qui se produisent pendant le passage de rayons X à travers la matière. Les actions chimiques des rayons X sont produites par les électrons qu'ils libèrent.

2. A l'aide de cette supposition, l'action des rayons X sur les plaques photographiques, d'après les recherches de Glocker et Berthold, et de Eggert et Noddack, devient explicable.

3. Les recherches de Glocker et Risse sur la décomposition de l'eau oxygénée et du persulfate de potassium en solution aqueuse est une preuve quantitative de l'action unique des électrons.

4. Les recherches de Günther, von der Horst et Cronheim sur la décomposition de l'iodoforme est un exemple du genre des réactions chimiques qui peuvent être produites par les rayons X.

Die Zahl der chemischen Systeme, die gegen Röntgenstrahlen empfindlich sind, ist sehr gross. Dass eine oberflächliche Uebersicht leicht zu dem Irrtum führt, die Röntgenempfindlichkeit sei eine wenig häufige Erscheinung, kommt daher, dass die chemischen Effekte der Röntgenstrahlen unter den gebräuchlichen Versuchsbedingungen meistens quantitativ klein und oft auch qualitativ von schwer erfassbarer Art sind. An den geringen Ausbeuten ist zunächst ganz unprinzipiell der Umstand schuld, dass die Röntgenröhren bei den gewöhnlichen Betriebsarten vergleichsweise sehr schwache Lichtquellen sind. Die Helligkeit einer Röhre, die mit 50 Kilovolt und 3 Milliampère läuft, beträgt grössenordnungsmässig nur 1-2 Hefnerkerzen oder etwa ebenso viele

bougies décimales. Von dieser geringen Helligkeit wird nun obendrein in vielen Fällen nur noch ein geringer Bruchteil von dem chemischen System absorbiert oder, wenn die Strahlung von leicht absorbierbarer Art ist, in den gebräuchlichen Versuchsanordnungen durch Absorption vor dem Eintreten in das empfindliche System noch weiter geschwächt. Aber über diese Schwierigkeiten experimenteller Art hinweg kann man doch zum grundsätzlichen Verständnis der chemischem Wirkungsweise der Röntgenstrahlen gelangen.

Dass die Photochemie der Röntgenstrahlen komplizierter ist als die des sichtbaren Lichtes — sie ist sogar von grundsätzlich anderer Art — ist durch zwei Umstände verursacht. Einmal ist die Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie bei den extrem kurzen Wellenlängen von komplizierterer Art als bei den sichtbaren Strahlen, und zweitens sind für die chemischen Prozesse in der Materie selbst durch die Wirkung der Röntgenstrahlen in vielen Fällen mehr und unübersichtlichere Reaktionsmöglichkeiten geschaffen, als durch die Wirkungen des sichtbaren Lichtes. Kennzeichnend für den Unterschied ist der Hinweis, dass die Quanten des sichtbaren Lichtes in die Grössenordnung der chemischen Reaktionswärmen fallen und sogar empfindlich auf ganz bestimmte Reaktionen abgestimmt werden können, während die Quanten der Röntgenstrahlen sie allemal etwa um das Zehntausendfache übersteigen.

Bei den Wirkungen des sichtbaren Lichtes lässt sich immer ein Primärprozess im Sinne einer einfachen Beziehung zwischen der Zahl der aufgenommenen Quanten und der Zahl der aus ihren Bindungen gelösten Atome nach Art des EINSTEIN'schen Äquivalenzgesetzes feststellen und deutlich abtrennen von den sekundären Reaktionen, die auf Grund thermodynamischer Möglichkeiten sich an diesen Prozess anschliessen. Der Primärprozess ist ein scharf umgrenztes atomares Geschehen. Bei den Röntgenstrahlen aber führt der entsprechende Akt niemals zu wohldefinierten aktiven Zuständen. Infolge der Grösse des aufgenommenen Quantes werden immer Sekundärelektronen von grosser Energie aus dem Atomverbande vollständig losgelöst, die nun die benachbarten Moleküle in oft sehr unübersichtlicher Weise zerstören, indem sie ihre Energie allmählich abgeben. Im Gegensatz zu der Umgrenztheit des atomaren Primärprozesses, wie er vom sichtbaren Licht ausgelöst wird, hat die Wirkung der Röntgenstrahlen einen diffusen Charakter.

Der leitende Gedanke nun, durch den wir heute die chemische Wirksamkeit der Röntgenstrahlen — und übrigens nicht nur diese, sondern auch ihre physikalischen Wirkungen — verstehen können, ist der, dass die Fälle der ursprünglichen Wechselwirkung zwischen Strahlungsquant und Atom in ihrer Bedeutung verschwinden gegen die ungeheuer viel zahlreicheren Fälle der Wechselwirkung der ausgelösten Sekundärelektronen mit anderen Atomen der Nachbarschaft, dass also die chemische Wirkung der Röntgenstrahlen eine Wirkung der von ihnen ausgelösten Elektronenstrahlen ist. Dieser Gedanke ist zuerst im Jahrs 1920 von Dauvilliers [1] ausgesprochen worden, der darauf durch die Beobachtung geführt wurde, dass gewisse Reaktionen, wie sie zur Verfärbung von Gläsern unter dem Einfluss von Röntgenstrahlen führen, in dem Ladungsausgleich zwischen negativen und positiven Jonen bestehen. Neuerdings hat R. Glocker [2], diese Hypothese in mathematisch strenger Form ausgesprochen und zum mindesten für einen bestimmten Fall, den des Zerfalls von Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumpersulfat, experimentell streng bewiesen.

Die zweite Komplikation der Photochemie der Röntgenstrahlen besteht nun darin, dass die Rekombinationsmöglichkeiten der durch den Elektronenstoss zerstörten Moleküle viel unübersehbarer sind, als die Reaktionsmöglichkeiten zwischen Atomen und Molekülen in wohl definierten Zuständen der Anregung, wie sie bei den chemischem Wirkungen des sichtbaren Lichtes auftreten. Die Folge davon ist, dass wohl in vielen Fällen die chemischen Effekte der Röntgenstrahlen sich in mehrere nebeneinander verlaufende Reaktionen zersplittern, ein Vorgang, der sich dann leicht der Beobachtung oder doch dem Verständnis verschliesst. Ein Beispiel hierfür ist der von meinen Mitarbeitern und mir qualitativ aufgeklärte Zerfall des Jodoforms in verschiedenen Lösungsmitteln unter dem Einfluss der Röntgenstrahlen.

Es scheint mir nun möglich, den heutigen Stand unseres Problems durch drei Arbeiten zu charakterisieren, die sich klar unter den genannten Gesichtspunkt stellen lassen. Auf die zahlreichen und oft wertvollen älteren Arbeiten der verschiedenen Forscher einzugehen, muss ich mir leider versagen, um den Umfang meines Berichtes nicht unangemessen anwachsen zu lassen. Die erste Arbeit soll die von Eggert und Noddack [3] über die

[1] Dauvilliers, *C. R.*, **171**, 627 (1920).
[2] R. Glocker, und O. Risse, *Z. Physik*. **48**. 845 (1928).
[3] J. Eggert und W. Noddack, *Z. Physik*, **43**, 222 (1927).

Röntgenempfindlichkeit der photographischen Platte sein, bei der sich der Vergleich mit der Photochemie im sichtbaren Licht ohne weiteres aufdrängt, und die zweite die schon genannte von R. Glocker und O. Risse über den Zerfall von Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumpersulfat. Diese beiden Untersuchungen behandeln in quantitativer Weise den wohl selteneren Fall, dass die chemischen Effekte der Röntgenstrahlen von ganz einfacher Art sind, also frei von komplizierenden Neben-und Folgereaktionen. Zuletzt will ich kurz über die eben genannte Arbeit von von der Horst, G. Cronheim und mir (1), berichten, die zunächst nur qualitativ zur Feststellung der komplizierteren Reaktionssysteme geführt hat, die an einigen einfachen organischen Stoffen auftreten.

Am Anfang jeder aufs Quantitative zielenden Untersuchung steht die erschwerende Tatsache, dass es eine reine Absorption beim Durchgang von Röntgenstrahlen durch Materie nach dem Beispiel des sichtbaren Lichtes gar nicht gibt. Ausser einer wirklichen Absorption findet immer noch eine Streuung statt, — gegen Röntgenstrahlen ist jedes Medium trübe — und ausserdem sehr oft auch noch eine Fluoreszenz. Die Streuung kann allerdings, wenn die eigentliche Absorption besonders stark ist, praktisch vernachlässigt werden. Der Absorptionsakt besteht in einer Energietransformation, wobei die Energie als Fluoreszenzstrahlung und als kinetische Energie der freigemachten Elektronen wiedererscheint.

Wohl folgt auch die Schwächung der Röntgenstrahlen beim Durchgang durch Materie einer Gleichung von der Form

$$J = J_0 \cdot e^{-\mu d}$$

aber die hier als Schwächungskoeffizient mit μ bezeichnete Grösse setzt sich zusammen aus dem wirklichen Absorptionskoeffizienten und dem Koeffizienten der Streuung, von dem der erstere von der Wellenlänge stark abhängig ist, während der zweite sich nur wenig verändert. Für das vorliegende Problem kommt es nun immer darauf an zu wissen, wieviel von der messbaren, in das chemische System eingestrahlten Energie in die Energie bewegter Elektronen verwandelt wird. Für diese Verwandelung kommt vorläufig nur die absorbierte Energie in Frage, aber es bleibt zunächst noch offen, in welchem Verhältnis die absorbierte Energie sich auf die Fluoreszenzstrahlung und auf die Energie der freien Elektronen verteilt. Dieses Verhältnis kann man nun

(1) *Z. f. Elektrochem.* 34, 616 (1928).

aus Messungen von Barkla (1), am Bromdampf entnehmen. Die Gleichung, die den Zusammenhang zwischen der messbaren eingestrahlten Energie und der in Photoelektronen verwandelten Energie angibt, muss also dem Rechnung tragen, dass die eingestrahlte Energie zunächst in gestreute und in wirklich absorbierte Energie unterteilt wird und die letztere dann noch einmal in die Energie der Photoelektronen und die der erregten Fluoreszenz. Wenn die Energie E_0 eingestrahlt wird, so ist nach dem augenblicklichen Stand unserer Überlegungen der auf die Photoelektronen entfallende Bruchteil

$$E = \left(1 - e^{-(\bar{\mu}+s)d}\right) \frac{z\bar{\mu}}{\bar{\mu}+s} E_0.$$

wo $\bar{\mu}$ der wirklichen Absorption und s der Streuug Rechnung trägt. z ist der Bruchteil der wirklich absorbierten Energie, der auf die Photoelektronen entfällt.

Wir betrachten nun zunächst die photographische Platte. Das ist ein System von sehr geringer Schichtdicke, und dieser Umstand hat nicht nur die auch im Gebiete des sichtbaren Lichtes geschätzte Bequemlichkeit zur Folge, dass die Absorption der Schichtdicke proportional ist, sondern auch die wirklich bedeutungsvolle Vereinfachung, dass die Fluoreszenzstrahlung angenähert vollständig unabsorbiert aus ihr austritt, wie Glocker gezeigt hat. Diese Fluoreszenzstrahlung stellt ja grundsätzlich die Komplikation dar, dass man in dem bestrahlten System eine ganze Serie von Frequenzen hat, die gar nicht eingestrahlt worden sind, Bei der oben mitgeteilten Gleichung ist mit dem vollständigen Austritt der Fluoreszenzstrahlung gerechnet.

Was folgt nun aus diesen Ueberlegungen für die Röntgenempfindlichkeit der photographischen Platte ? Unseren Grundgedanken, dass die chemische Wirkung eine Elektronenwirkung sei, hat auch gerade für dieses System Dauvilliers (2) ausdrücklich ausgesprochen Wir fragen zunächst nicht nach dem Absorptionsvermögen der Platte sondern beginnen die Ueberlegung eine Stufe weiter mit der Frage, wieviel Silber durch ein wirklich absorbiertes Röntgenquant in Freiheit gesetzt wird. J. Eggert (3) und W. Noddack haben gefunden, dass für eine Strahlung von der mittleren Wellenlänge 450 X-E., pro Quant etwa tausend Silberatome in Freiheit gesetzt

(1) Barkla, *Phil. Transactions*, **217**, 315 (1918).
(2) Dauvilliers, *C. R.*, **171** (1920).
(3) J. Eggert und W. Noddack, *loc. cit.*

werden. Das ist zunächst einmal ein Beweis dafür, dass die chemische Wirkung der Röntgenstrahlem hier eine Wirkung der Sekundärelektronen ist, denn am Absorptionsakt selbst ist ja nur ein einzelnes Atom beteiligt, und wenn wie im Fall des sichtbaren Lichtes das absorbierte Quant in die Grössenordnung der chemischen Reaktionswärme fällt, so wird ja auch nur ein Silberatom in Freiheit gesetzt, wie dieselben Autoren gezeigt haben. Man kann voraussagen, dass die Zahl der in Freiheit gesetzten Silberatome der Grösse des Quants proportional sein würde, wenn dieses immer vollständig in die Energie der Photoelektronen verwandelt würde. Die Röntgenempfindlichkeit der photographischen Platte erscheint also hiernach ausser durch ihr verschiedenes Absorptionsvermögen für die verschiedenen Quanten noch durch die Grösse der Quanten bestimmt. Dies ist aber in Wirklichkeit nicht so, jedenfalls nicht bei den entwickelten Platten, denn durch den photographischen Entwicklungsprozess kommt eine Vereinfachung zustande, die den Einfluss der Quantengrösse wieder verdeckt. Wie Eggert und Noddack früher gezeigt haben, wird im Mittel auf einer photographischen Platte ein Bromsilberkorn entwicklungsfähig, wenn wenigstens dreihundert Silberatome in Freiheit gesetzt sind. Diese brauchen allerdings nicht in einem Korn zu liegen. Die Einschränkung hängt damit zusammen, dass ein solcher Silberkeim an der Oberfläche eines Bromsilberkornes gelagert sein muss, um dem von aussen kommenden Entwickler den Angriff zu erleichtern und diese Lagerung ist nicht häufig. Nun liegen die von einem Röntgenquant in Freiheit gesetzten tausend Silberatome immer in der unmittelbaren Nachbarschaft der eigentlichen Absorptionsstelle, d. h. praktisch alle in einem Korn, und so wird immer ein Korn entwicklungsfähig, unabhängig davon, ob durch die Röntgenquanten verschiedener Grösse einige hundert Silberatome mehr oder weniger in Freiheit gesetzt worden sind. Während also im sichtbaren Gebiet auf ein absorbiertes Quant immer ein Silberatom in Freiheit gesetzt wird, wird durch ein Röntgenquant immer ein Bromsilberkorn entwicklungsfähig gemacht: das ist die praktisch sehr wichtige, aber unscharfe Antwort auf die ungeeignete vergleichende Fragestellung nach der photochemischen Wirksamkeit des sichtbaren Lichts und der Röntgenstrahlung, die diese beiden wesensverschiedenen Wirkungen unter den einen Gesichtspunkt der Quantenausbeute zwingt.

Da die Schwärzung der entwickelten Platte durch die Zahl der entwickelten Bromsilberkörner bestimmt ist, und diese mit der Zahl der absorbierten Quanten geht, so ist die Röntgenempfindlichkeit

der Platte also im wesentlichen durch das Absorptionsvermögen des Bromsilbers bestimmt, wie GLOCKER und BERTHOLD gezeigt haben, Dabei wird durch den Entwicklungsprozess in der geschilderten Weise über Verschiedenheiten der wirklichen Ausbeute an Keimen bis zu einem gewissem Grade nivelliert. Wenn in der Nähe der Absorptionskanten des Broms und des Silbers infolge der starken Fluoreszenzstrahlung die Ausbente an Photoelektronen pro absorbiertem Quant stark abfällt, wird infolgedessen, wie GLOCKER [1] gezeigt hat, der Sprung der Röntgenempfindlichkeit durch den Absorptionssprung nicht allein bestimmt.

Die photographische Platte ist aber nicht der am besten untersuchte Fall der photochemischen Wirkung der Röntgenstrahlen. Jm Augenblick ist die theoretisch am besten verstandene Reaktion der Zerfall von Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumpersulfat in sehr verdünnten wässerigen Lösungen, der von GLOCKER [2] und RISSE untersucht worden ist. Hier ist der Gang der Ausbeute an Sauerstoff mit der Veränderung der eingestrahlten Wellenlänge festgestellt, und kein Entwicklungsprozess nach Art des photographischen verwischt hier prinzipielle Abhängigkeiten. Für die nur 1/600 molaren Lösungen konnten zur Berechnung der Absorptions-und Streuungsverhältnisse die entsprechenden gut bekannten Konstanten des Wassers eingesetzt werden. Die eingestrahlten Wellenlängen bewegten sich zwischen 190 X-E und 1540 X-E. Die Versuchsergebnisse waren eine strenge Bestätigung der Theorie, indem die Mengen zersetzter Substanz sich gerade so verhielten wie der Bruchteil der eingestrahlten Energie, der in Energie bewegter Elektronen verwandelt worden war.

Bei diesem System, bei dem man die Komplikation mangelhafter Unwandelung der wirklich absorbierten Quanten in Elektronenergie praktisch vermieden hat, kommt nun aber eine andere, im Grunde viel interessantere Komplikation hinzu. Als Quelle für die Energie bewegter Elektronen ist bisher ausschliesslich die absorbierte Röntgenenergie betrachtet worden. Nun führt aber auch das Phänomen der Streuung zur Entstehung bewegter Elektronen; nämlich grundsätzlich immer, wenn ein Strahlungsquantum mit einem Elektron zusammenstösst, wird hierbei nicht nur das Gesetz von der Konstanz der Energie erfüllt, sondern auch das Gesetz von der Erhaltung der Bewegungsgrösse, als ob das Strahlungsquantum

(1) R. GLOCKER, *Z. Tech. Physik*, **7**, 571 (1926).
(2) *Loc. cit.*

eine Masse hätte. Das ist das Wesen des Compton-Effekts. Während das Quantum sich also etwas verkleinert, gerät das Elektron in einen Zustand langsamer Bewegung und kann nun so gut wie die Photoelektronen auch chemische Wirkungen auslösen. Dieser Effekt rückt aber erst in beobachtbare Grössenordnung, wenn ein besonders schweres Strahlungsquantum, also das Quantum einer Röntgenstrahlung, auf ein Elektron trifft, und darum kann man ihn im Gebiete aller übrigen Wellenlängen mit Recht ignorieren. Und man konnte es auch mit Recht bei der Betrachtung der photographischen Röntgenstrahlenwirkung tun, weil hier infolge des höheren Absorptionsvermögens von Brom und Silber die durch Absorption, also gewissermassen durch den lichtelektrischen Effekt entstandenen Elektronen ungeheuer viel zahlreicher sind als die bei der Streuung entstandenen Comptonelektronen. Aber in dem jetzt betrachteten System mit dem geringen Absorptionsvermögen spielen die Comptonelektronen gegenüber den übrigen wohl eine Rolle und werden bemerkbar chemisch wirksam. Auf diesen Einfluss korrigiert und indem man den früher berücksichtigten Faktor α gleich eins setzt, sieht die Gleichung für die Energie der bewegten Elektronen nun so aus :

$$E = \left(1 - e^{-(\bar{\mu}+s\,d)}\right) \cdot \frac{\bar{\mu} + \sigma_r}{\bar{\mu} + s} \cdot E_0$$

worin nun die Grösse σ_r dem Bruchteil der gestreuten Energie Rechnung trägt, der von den Comptonelektronen übernommen wird.

Der so berechneten Energie der bewegten Elektronen folgen nun tatsächlich die chemischen Ausbeuten, womit die Theorie bewiesen ist.

Nun kann hier noch die Frage auftauchen, ob der Effekt des chemischen Zerfalls nur durch die Elektronen hervorgerufen wird, die aus den Molekülen des Wasserstoffsuperoxyds und des Kaliumpersulfats entbunden werden, oder ob die natürlich viel zahlreicheren Elektronen, die aus den Wassermolekülen stammen, auch die chemische Wirkung ausüben können. Die Beantwortung der Frage wird dadurch möglich, dass beim Fortschreiten zu härterer Strahlung bei den Wasserstoffsuperoxydmolekülen der Beitrag der Comptonelekronen im Vergleich zu den übrigen stärker hervortreten muss als beim Kaliumpersulfat, sodass der Gang der Ausbeuten bei den beiden Stoffen sich mit der Aenderung der Wellenlänge verschieden verändern müsste. Gefunden wurde aber die gleiche

Veränderlichkeit mit abnehmender Wellenlänge, wodurch bewiesen ist, dass es praktisch die sehr vielen aus dem Wasser stammenden Elektronen sind,die den chemischen Effekt hervorrufen, dass also alle von Röntgenstrahlen ausgelösten Elektronen in gleicher Weise unabhängig von ihrer Herkunft die chemische Wirkung zustande bringen.

In diesem Falle hat sich auch die Frage nach der photochemischen Ausbeute des Prozesses richtig beantworten lassen. Immer wenn man soviel Röntgenquanten einstrahlt, dass 70.000 Kalorien auf bewegte Elektronen übertragen werden, zerfällt ein Mol Wasserstoffsuperoxyd in der 1/600 molaren Lösung. Für das Kaliumpersulfat braucht man eine 2,45 mal grössere Energie. Dabei ist es ganz gleichgültig, wie gross die Röntgenquanten selber sind, wenn nur die Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie so erfolgt, dass der genannte Energiebetrag auf bewegte Elektronen übergeht. Das ist wohl zurzeit das letzte Wort, dass man über die chemischen Wirkungen der Röntgenstrahlen sagen kann.

Ich möchte Ihnen nun zum Schluss noch kurz über einen Fall berichten, der die Schwierigkeiten der Photochemie der Röntgenstrahlen auf einem ganz anderen Gebiete zeigt, nämlich auf dem rein chemischen. Diese Reaktionsauslösung durch bewegte Elektronen ermöglicht nämlich auch dem Chemiker ganz ungewohnte Reaktionsvorgänge. Ich will das an dem von von der Horst, G. Cronheim und mir untersuchten Zerfall des Jodoforms in verschiedenen Lösungsmitteln erläutern. Es ist wohl eine der am längsten bekannten chemischen Wirkungen der Röntgenstrahlen, dass aus verdünnten Jodoformlösungen in Chloroform Jod abgeschieden wird, und zwar bei starken Röhren schon nach Bestrahlungen von einigen Sekunden. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion, bei der kein erkennbarer Entwicklungsprozess nach Art des photographischen den Effekt vergrössert, ist schon früh aufgefallen. Auch mit dieser Reaktion haben sich Glocker [1] und Baumeister schon im Jahre 1920 beschäftigt und das merkwürdige Ergebnis erhalten, dass zwischen der eingestrahlten Energie und der Jodausbeute praktisch gar kein Zusammenhang besteht. Bestrahlt man die Lösung in zugeschmolzenen Glaskugeln, so erhält man unterhalb eines gewissen Schwellenwertes überhaupt keine Jodausbeuten, und nur wenig darüber eine vergleichsweise starke Jodausbeute, die sich bei einer fast beliebigen Vergrösserung der eingestrahlten Energie gar nicht mehr verändert. Dabei kommt es vor, dass die

[1] R. Glocker und L. Baumeister, *Z. phys. Chemie*, **97**, 368.

Jodabscheidung zum Teil oder auch ganz erst nach der Bestrahlung erfolgt. Die Autoren erkannten, dass offenbar der Sauerstoffgehalt und der Wassergehalt des Chloroforms für den Effekt eine Rolle spielten. Ist das Jodoform in Ligroin oder anderen Kohlenwasserstoffen gelöst, in denen sein Zerfall im Licht in gleicher Weise wie im Chloroform erfolgt, so ist die Ausbeute sehr viel kleiner.

Unter der Voraussetzung, dass bei der Reaktionsauslösung durch bewegte Elektronen auch unter anderen Umständen unwahrscheinliche Reaktionen möglich sein könnten, wurde die Aufklärung dieses Reaktionssystems zunächst qualitativ versucht. Die Jodausbeute im Chloroform übersteigt die im Ligroin etwa um das Zwanzigfache und der Grund für dieses sehr abweichende Verhalten gegenüber dem Zerfall im sichtbaren Licht wurde bald aus der Beobachtung klar, dass man eine Jodabscheidung qualitativ auch erhielt, wenn man das Jodoform gar nicht selbst bestrahlte, sondern nur in Chloroform löste, das vorher mit Röntgenstrahlen bestrahlt worden war, während bestrahltes Ligroin und Hexahydrobenzol diesen Effekt nicht auslösten. Offenbar entstehen also im Chloroform selbst unter dem Einfluss von Röntgenstrahlen Produkte, die mit Jodoform unter Jodabscheidung zu reagieren vermögen. Es stellte sich nun zunächst heraus, dass bei der Bestrahlung von Chloroform mit Röntgenstrahlen Salzsäure entsteht, und zwar ist hier im Gegensatz zu den Befunden von GLOCKER und BAUMEISTER am Jod die chemische Ausbeute wirklich proportional der eingestrahlten Röntgenenergie. Im Einklang mit der theoretischen Auffassung ist die Ausbeute bei harten Strahlen innerhalb gewisser Grenzen grösser als bei weichen, indem die Verminderung der Zahl der Elektronen infolge der geringeren Absorption überkompensiert wird durch den grösseren Energiebetrag, der auf das einzelne Elektron entfällt. Die Säureausbeute ist ferner stark von dem Wassergehalt des Chloroforme abhängig, und zwar tritt bei feuchtem Chloroform neben Chlorwasserstoff noch unterchlorige Säure auf. Offenbar wirkt hier das Wasser als Acceptor für Chloratome, die bei der Zerstörung der Chloroformmoleküle durch die bewegten Elektronen entstehen. Aber auch vollkommen trocknes Chloroform spaltet Chlorwasserstoff ab. Was nach der Abspaltung des Chlorwasserstoffs aus [1] den Chloroformmolekülen wird, konnte im einzelnen nicht entschieden werden. Es treten nachweislich schwerer flüch-

[1] P. GUNTHER, VON DER HOSST und G. GRONHEIM, *Z. Elektrochem.*, 34, 616 (1928).

tige, also höher molekulare Verbindungen von Kohlenstoff, Chlor und vielleicht auch Wasserstoff auf, die wegen ihrer Ähnlichkeit mit dem Chloroform sich schwer identifizieren lassen.

Es lag nun die Vermutung nahe, dass der Jodoformzerfall unter dem Einfluss von Röntgenstrahlen entsprechend dem Chloroformzerfall über Jodwasserstoff verläuft, und dass der im Lösungsmittel gelöste Sauerstoff dann zur Jodabscheidung führt. Tatsächlich hat man diese Verhältnisse beim Zerfall des Jodoforms in Ligroin vor sich. Es konnte bewiesen werden, dass das primäre Produkt wirklich Jodwassersoff ist und auch dass es ungefähr proportional mit der eingestrahlten Energie entsteht.

Eine Vermehrung der Jodwasserstoffausbeute und damit eine Vermehrung der Jodabscheidung nach Massgabe des gelösten Luftsauerstoffs im Chloroform könnte nun dadurch entstehen, dass infolge der stärkeren Absorption des Chloroforms für Röntgenstrahlen dort mehr bewegte Elektronen auftreten. Weiterhin kann die Jodausbeute dadurch gesteigert werden, dass die in dem nicht ganz trockenen Chloroform gebildete unterchlorige Säure das Jodoform direkt zu oxydieren vermag. Die letztgenannte Reaktion ist die Ursache dafür, dass unbestrahltes Jodoform in bestrahltem Chloroform gelöst allmählich Jod abscheidet. Ein quantitativer Ueberschlag zeigt aber, dass diese Ursachen für die Vermehrung der Jodabscheidung in Chloroform gar nicht annähernd hinreichen, um die beobachtete hohe Röntgenempfindlichkeit dieses Systems zu erklären. Offenbar ist aber die noch unbekannte und anscheinend wichtigste Reaktion eine solche, die nicht direkt zur Jodabscheidung, sondern zur Bildung einer besonders leicht oxydablen Jodverbindung führt, da offenbar der von der eingestrahlten Energie unabhängige Grenzwert der Jodabscheidung durch Erschöpfung des gelösten Sauerstoffs zustande kommt.

Ein Hinweis auf diese unbekannte Reaktion wurde nun durch Beobachtungen an bestrahltem Tetrachlorkohlenstoff erhalten. Dieser Körper spaltet, wenn er besonders sorgfältig gereinigt ist, bei der Bestrahlung mit Röntgenstrahlen Chlor ab, aber nur in sehr geringer Menge. Auch diese Chlorabspaltung ist der eingestrahlten Energie proportional. Wasser wirkt hier wieder als Acceptor, denn aus feuchtem Tetrachlorkohlenstoff entsteht auch Säure.

Bestrahlt man ein Gemisch von Tetrachlorkohlenstoff mit Ligroin oder Hexahydrobenzol, so bekommt man merkwürdigerweise Salzsäure, und zwar in so geringer Menge, dass man aus dem

Vergleich mit anderen Ausbeuten schliessen muss, man habe hier nur eine Nebenreaktion erfasst. Die Hauptreaktion muss in einem Austausch von Chlor-und Wasserstoffatomen zwischem den Molekülen der beiden Lösungsmittel bestehen, also nach dem Schema

$$CCl_4 + CH_4 = 2CCl_2H_2$$

verlaufen. Häufig kommt es auch zur Bildung höher molekularer Verbindungen, wie das Aufreten eines schwerer flüchtigen Rückstandes beweist.

Es lag nun der Gedanke nahe, dass auch zwischen Chloroform und Jodoform eine Reaktion unter Austausch der Halogenatome erfolgt, wobei man voraussagen kann, dass solche Körper, die mehr als ein Kohlenstoffatom fast nur an Chlor und Jod gebunden enthalten, durch gelösten Sauerstoff leicht unter Jodabscheidung oxydierbar sein werden. Es erschien schwierig, diese Körper bei der Röntgenreaktion direkt zu erfassen und zu identifizieren. Aber wieder konnte durch eine Beobachtung an anderer Stelle der Beweis für ihre Entstehung erbracht werden.

Wenn die Jodausbeuten in Chloroform etwa zwanzig mal grösser sind als in Ligroin, so konnte es interessieren, wie sie in Gemischen dieser beiden Lösungsmittel sein würden. Da stellte sich nun heraus, dass die Ausbeuten praktisch immer gleich denen in reinem Ligroin sind, und zwar schon dann, wenn nur 1,7 Gewichtsprozent Ligroin dem Chloroform zugesetzt waren. Dieser Befund kann nur so verstanden werden, dass das Ligroin mit dem Jodoform um eine Reaktionsmöglichkeit mit dem Chloroform konkurriert und die Verteilung ist dann bei diesem niedrigen Ligroingehalt immer noch so, dass 117 Moleküle Oktan auf 1 Molekül Jodoform kommen. Damit ist aber dem Jodoform die Reaktionsmöglichkeit mit dem Chloroform genommen, die es in reinem Chloroform also haben muss, und die dann offenbar die Ursache der starken Jodabscheidung unter dem Einfluss von Röntgenstrahlen bei Anwesenheit von Luftsauerstoff ist. Dieses qualitativ aufgeklärte Beispiel zeigt, wieviele chemische Reaktionen unter Umständen selbst in einem an sich einfachen chemischen System unter der Wirkung von Röntgenstrahlen auftreten können. Andererseits eröffnet sich hier vielleicht einmal die Möglichkeit, chemische Reaktionem zu realisieren, die auf andere Weise gar nicht in Gang gebracht werden können.

DISCUSSION

M. Pienkowski. — Je voudrais seulement faire une remarque se rapportant à l'émulsion photographique dont M. le Dr P. Günther nous a parlé.

L'idée qu'il met en évidence, du rôle fondamental des électrons photoélectriques se confirme de plus en plus. On sait que P. P. Koch [1] et, sous la forme un peu différente, Mlle I. Bobr [2] ont mis en évidence la formation de cristaux d'argent dans l'émulsion photographique sous l'action de la lumière. Ainsi le réseau ionique des cristaux de AgBr. sous l'action du bombardement des électrons projetés par l'action des rayons X, se trouve disloqué ; sans doute les charges des ions Br sont modifiées et les liens entre les atomes du réseau sont complètement modifiés. Mais pour que le réseau d'Ag puisse être formé il faut bien que les atomes de Br soient éliminés par diffusion et cela à l'état solide. On décèle en effet les cristaux d'argent avant le développement et même sans fixation de l'image latente. Je serais heureux d'entendre l'avis des spécialistes sur ce point délicat de la question.

Je voudrais ajouter de plus que la théorie d'Eggert et Noddack concernant la solarisation trouve également une confirmation dans l'étude directe par les rayons X de l'émulsion solarisée. Dans les recherches, poursuivies dans mon laboratoire, et dont les résultats ne sont pas encore publiés, Mlle I. Bobr a pu montrer par cette méthode, donc sans l'attaque de l'émulsion par voie chimique, que la quantité d'Ag métallique augmente à mesure que la solarisation progresse.

M. Eggert. — Die Vorstellung, dass die durch das Licht gebildeten Silberatome im Bromsilberkristall « wandern » können, scheint gewiss erzwungen. Man ist jedoch aus mancherlei Gründen berechtigt und auch genötigt, eine derartige Annahme zu machen.

1. Man beobachtet, wenn man einen Bromsilberkristall unter dem Mikroskop längere Zeit im Lichte der beleuchtenden Lampe betrachtet, dass der Kristall nicht, wie man denken könnte, gleichmässig grau und dann schwarz wird, sondern dass sich an einzelnen diskreten Punkten immer grösser werdende Flecke bilden, eben jene Anhäufungsstellen für das Silber.

2. Man kommt bei der Deutung des photographischen Prozesses im Primärvorgange sowohl, als auch bei der Erklärung des Entwicklungsvorganges bisher nur dann zu einem abgeschlossenen Bild, wenn man auch bereits in dem ersten Stadium der Belichtung, d. h.

[1] *Ann. Physik*, **77**, 495 (1925).
[2] *Comptes Rend. de la Soc. Pol. de Physique*, 8, fasc. 2, 1 (1927).

bei der Entstehung des latenten Bildes, eine Sammlung der Silberatome an bestimmten Stellen des Bromsilberkornes, namentlich an seiner Oberfläche, annimmt. Diese Vorstellung hat auch u. a. Sheppard bei der Deutung für die Wirkung der empfindlichkeitssteigernden schwefelhaltigen Substanzen entwickelt.

3. Die Annahme der Koagulation des photolytisch gebildeten Silbers im Bromsilberkorn spielt auch bei der Erklärung der Solarisation eine wesentliche Rolle.

4. Bedenkt man, dass ein Massentransport nicht unbedingt angenommen zu werden braucht, sondern dass man formal auch mit der Verschiebung von Elektronen auskommt, so verliert die Annahme weiter an Gezwungenheit. Man braucht sich dieser Vorstellung jedoch nicht zu bedienen, denn sicherlich ist der Massentransport (nach neueren Beobachtungen) in der Phasengrenzfläche durchaus möglich und, wie wir wissen, darf der Realkristall nach Smekal nicht als ein homogener Körper aufgefasst werden, sondern vielmehr als ein Gebilde, das von mancherlei Störungsstellen durchsetzt ist, die leicht als eine Art von Phasengrenzfläche zusammenhängen könnten.

Zur Ergänzung des Vortrages von Herrn Günther möchte ich mir noch erlauben, eine neuere Beobachtung mitzuteilen. Wie W. Schröter fand, beträgt das Quantenäquivalent ([1]) bei der etwa 0,3 *bis* 0,4 ; d. h. auf 3 absorbierte Quanten blauen Lichtes wird aus der genannten Substanz etwa eine Molekel Stickstoff (statistisch betrachtet) in Freiheit gesetzt. Es lag nahe zu untersuchen, ob die Röntgenstrahlen in ähnlicher Weise wie beim Bromsilber einen höheren Wert für φ zeigen. Das Gegenteil war der Fall ; es trat keinerlei Stickstoffbildung ein, obgleich die Einwirkung der Strahlung auf die Substanz an einem kräftigen Grauwerden deutlich erkennbar war. Wir haben hier offenbar den Fall, dass die Photoelektronen der Röntgenstrahlen auch ganz andere Wirkungen ausüben können wie das sichtbare Licht, indem sie nicht darauf angewiesen sind, an der Stelle der Molekel einzugreifen, an der sich die Adsorptionsstelle für das Licht befindet.

M. Malfitano. — Les observations faites sur les debyegrammes qui dénotent l'existence de microcristaux ayant des dimensions constantes et qui par conséquent sont formés d'un nombre fini d'unités atomiques ou moléculaires justifient les considérations suivantes :

La notion de cristal est celle d'une phase ayant une structure définie mais illimitée, *périodique*, c'est-à-dire susceptible d'augmenter et de diminuer sans arrêt à l'unité près. Lorsqu'on constate qu'ils s'agit non pas d'une phase mais d'une unité *complexe*, c'est-à-dire formée d'un nombre fini et constant d'unités, l'objet en question est

([1]) *Z. Electrochem.*, **9**, 612 (1928).

plutôt qu'un cristal, un *composé*, un *polymère*. Cette remarque a son importance parce qu'il faut diriger la recherche pour saisir les conditions de cet arrêt de croissance du microcristal : si elles sont inhérentes aux molécules composantes ou si elles dépendent des conditions du milieu et surtout des possibilités d'adsorption ionique ; et surtout parce que vraisemblablement du fait qu'il ne s'est pas formé une phase cristalline, mais des nouvelles unités chimiques parfois susceptibles de se grouper en d'autres unités supérieures, que dépend l'allure et la nature des modifications ultérieures du système.

A ces considérations se rattache aussi, quant à la notion d'état colloïdal, la possibilité de relier les 2 points de vue : celui qui considère la micelle en général comme un complexe de complexe et celui qui considère que certaines micelles sont formées dans leur partie la plus considérable par des microcristaux. En ces cas, il s'agit de microcristaux et de microcristaux complexes qui sont plutôt des polymères et des polymères de polymères, et à cause des ions qui en font partie des complexes de complexes. Actuellement il n'est plus possible de différencier les forces attractives qui retiennent les unités chimiques (qui sont toutes complexes) soit dans des réseaux cristallin, soit dans des systèmes moléculaires ; il n'est pas non plus possible dans tous les cas de différencier la structure cristalline de la structure moléculaire surtout dans les cas de polymérisation, en sorte que la distinction qui demeure irréductible, fondement d'une classification naturelle est surtout celle entre système périodique et système complexe autrement dit entre phase et unité, précisément entre ensembles constitués selon le schéma 1 + 1 et ensembles constitués selon le schéma analogue à l'unité décimale.

L'étude physico-chimique doit tenir compte de ces deux modalités essentielles qui ne sont jamais en pratique l'une sans l'autre pour orienter la recherche au discernement de ce qui est dû, soit à l'une, soit à l'autre et surtout au passage de l'une à l'autre de ces deux modalités.

M. Frankenburger. — Nach der von Herrn Günther experimentell belegten Auffassung der photochemischen Wirkungsweise der Röntgenstrahlen liegt es nahe, Analogien zwischen den geschilderten Effekten und denen der stillen elektrischen Entladungen zu vermuten : auch dort scheinen Elektronenstossprozesse als aktivierende Primärvorgänge vorzuherrschen, in unmittelbarer Folge aber — ähnlich wie den bei geschilderten Reaktionen — Sekundärreaktionen physikalischer (sekundäre Ionisierung, Schaffung angeregter Moleküle durch Stoss und Strahlung), sowie chemischer Natur einzutreten, wodurch das Gesamtbild des chemischen Geschehens ausserordentlich kompliziert wird. Könnte etwa das theoretische Studium der Primärprozesse durch möglichst weitgehende Unter-

drückung der Sekundärprozesse (Arbeiten bei niedrigem Druck in der Gasphase, Verdünnung der reagierenden durch inerte Stoffe) erleichtert werden ?

M. Schwab. — Es besteht eine wesentliche Analogie zwischen der hier auseinandergesetzten chemischen Wirkung der Röntgen-Strahlen und der von I.-C. Lind studierten Wirkung der α-Strahlen. In beiden Fällen übersteigt die eingestrahlte Elementarenergie grössenordnungsmässig die Reaktionsenergie, und die Wirkung ist der Zahl der gebildeten Sekundärladungen proportional. Es ist deshalb wohl noch offen, ob die Reaktion tatsächlich eine Wirkung der emittierten Photo-Elektronen ist, und nicht (wie Lind annimmt) ein Abreagieren der materiellen Ionen.

DER ENERGIEAUSTAUSCH ZWISCHEN ANGEREGTEN ATOMEN UND MOLEKÜLEN UND SEINE BEDEUTUNG IN DER CHEMISCHEN KINETIK

VON

G. KORNFELD (Berlin)

RÉSUMÉ. — Le rapport donne un aperçu des expériences sur les chocs électroniques qui, les premières, donnent les possibilités de déterminer le nombre des chocs de première espèce. On traite en même temps des chocs de deuxième espèce et l'on applique les considérations sur des collisions des édifices atomiques. Ici intervient comme une nouvelle possibilité le saut quantique simultané, le choc de troisième espèce. On discute la question de l'agrandissement spécifique de la section active et l'on approfondit, en relation avec ces considérations originales, sa signification pour des problèmes de la cinétique chimique.

Für die Betrachtung des Verlaufs chemischer Reaktionen ist die Kenntnis der Gesetzmässigkeiten des Energieaustauschs zwischen angeregten Atomen und Molekülen von entscheidender Wichtigkeit. Diese Kenntnis ist durchaus noch nicht abgeschlossen und viele bedeutsame Fragen sind noch unentschieden, aber die Richtlinien sind gezogen.

Der erste wesentliche Schritt war die grundsätzliche Unterscheidung zwischen der Uebertragung von innerer und von kinetischer Energie durch die Elektronenstossversuche von J. FRANCK,

und G. Hertz (1), die die Unzulänglichkeit der klassischen Vorstellungen dartaten. Entgegen den bis dahin geläufigen Annahmen zeigten sie, dass die Zusammenstösse bewegter Elektronen mit Atomen oder Molekülen immer elastisch sind, so lange die kinetische Energie nicht zur Anregung des betreffenden Atoms oder Moleküls ausreicht, und dass eine Umwandlung in Anregungsenergie erst dann eintritt, wenn die kinetische Energie den Betrag der notwendigen Anregungsenergie erreicht hat, eine Tatsache, die aus der Quantenforderung ohne weiteres verständlich ist. In eingehenden Folgeuntersuchungen an Quecksilberdampf und Edelgasen wurde dann von verschiedenen Seiten festgestellt, dass für Elektronen, die eine grössere als die kritische Geschwindigkeit besitzen, die Zahl der unelastischen Stösse schnell absinkt. Die Grösse der Ausbeute an unelastischen Stössen im Maximum ist je nach der Intensität der betreffenden Linie verschieden, d. h. die Wahrscheinlichkeiten der Energieübertragung von bewegten Elektronen verhalten sich analog wie die Uebergangswahrscheinlichkeiten im Strahlungsfeld, wobei allerdings die Analogie durchaus nicht quantitativ ist. Bei Linien grösserer Intensität wurde bei der kritischen Energie jeder Zusammenstoss wirksam gefunden, die Ausbeute war demnach eins, für die Quecksilberlinie 2537 Å fand H. Sponer (2) eine Ausbeute von 3 % und für den metastabilen Uebergang 1^1S-2^3S beim Helium ermittelte Dymond (3) eine Ausbeute von 1 % bei der kritischen Energie.

Dieser eben besprochenen Gruppe von Zusammenstössen, bei denen ein Atom strahlungslos in einen höheren Anregungszustand versetzt wird und die dazu nötige Energie der kinetischen Energie eines Elektrons entnimmt, stellten O. Klein und S. Rosseland (4) eine andre Gruppe gegenüber, die sie « Stösse zweiter Art » nannten, während sie die erste Gruppe als « Stösse erster Art » bezeichneten. Die Tatsache der Stösse zweiter Art, die den strahlungslosen Uebergang eines Atoms von einem Zustand höherer Anregungsenergie in einen Zustand niederer Anregungsenergie unter Abgabe der Energie als kinetische Energie eines Elektrons bedeuten, hatten sie aus thermodynamischen Betrachtungen gefolgert. Denn durch

(1) *Ber. d. Dtsch. Ph. Ges.*, **15**, 373 (1913). Ausführliche Hinweise auf weitere Arbeiten auf diesem Gebiet bei J. Franck u. P. Jordan, *Anregung von Quantensprüngen durch Stösse*, Berlin, Springer, 1926.

(2) *Z. Physik.*, **7**, 185 (1921).

(3) *Proc. Roy. Soc.*, *A* **107**, 291 (1925).

(4) *Z. Physik.*, **4**, 46 (1921).

die Stösse erster Art müsste bei Gegenwart freier Elektronen das thermische Gleichgewicht gestört werden, wenn nicht eben auch der inverse Prozess möglich wäre, also die Stösse zweiter Art.

Die Betrachtung dieser beiden Gruppen wurde hier vorläufig nur auf Stösse zwischen Atomen oder Molekülen einerseits und Elektronen andrerseits erstreckt ; für die Anwendung auf die chemische Kinetik ist aber gerade der Energieaustausch bei Stössen wichtig, bei denen beide Reaktionspartner Atome oder Moleküle sind. Soweit es sich nun um die Umwandlung von kinetischer Energie in Anregungsenergie und den inversen Prozess handelt, scheinen die Gesetzmässigkeiten, die bei Elektronenstossversuchen gefunden wurden, auch für stossende Gebilde atomarer Grösse Gültigkeit zu haben, wobei man natürlich beachten muss, dass die von dem stossenden Teilchen auf das andre übertragene kinetische Energie jetzt nicht mehr zu vernachlässigen ist ; auch ist die Aenderung der Uebergangswahrscheinlichkeit durch die Annäherung des atomaren Feldes nicht leicht zu übersehen. Es tritt aber noch eine neue Gruppe von Zusammenstössen auf, die wir bei den Elektronenstossversuchen nicht kennen gelernt haben : die Stösse unter Uebertragung innerer Energie von einem atomaren Gebilde auf das andre ([1]). Für diese Gruppe hat J. A. Christiansen ([2]) den Namen « Stösse dritter Art » vorgeschlagen und ich möchte von dieser Unterscheidung auch Gebrauch machen, im Gegensatz zu den meisten Darstellungen, in denen sie mit unter den Stössen zweiter Art genannt werden.

In allen Fällen, wo das atomare Gebilde, das die Energie verliert, von dem die Energie aufnehmenden artverschieden ist, wird der Fall des Stosses dritter Art fast nie rein in Erscheinung treten, sondern immer kombiniert mit einem Stoss erster oder zweiter Art, d. h. es wird gleichzeitig immer kinetische Energie aufgenommen oder abgegeben werden. Es hat sich nun gezeigt, dass die Ausbeute an wirksamen Stössen umso grösser ist, je reiner der Fall eines Stosses dritter Art vorliegt. Dieses Ergebnis ist durch sehr zahlreiche Versuche sichergestellt. Von J. Franck und seinen Schülern, vor allem G. Cario ([3]), wurden zuerst zielbewusste Versuche über « sensibilisierte Fluoreszenz » unternommen, d. h. es wurden Metalldämpfe durch monochromatisches Licht zur Fluoreszenz gebracht, das sie selbst nicht absorbieren konnten, sondern

([1]) O. Stern und M. Volmer, *Physik. Z.*, **20**, 183 (1919).
([2]) *Diss.*, Kopenhagen 1921.
([3]) *Z. Physik.*, **17**, 202 (1923).

ein zugesetzter Fremdstoff, dessen Frequenz aber nahe ihrer eigenen Absorptionsfrequenz lag. Auch zahlreiche Versuche über Auslöschung von Fluoreszenzlicht durch zugesetzte Fremdgase brachten das gleiche Ergebnis : das Zusatzgas löschte umso wirksamer aus, je näher die Frequenz seines Anregungszustandes der Fluoreszenzfrequenz lag. Diese Tatsache macht die grosse Spezifität der Wirkung verständlich, die verschiedene Fremdgase bei photochemischen Reaktionen zeigen : als ein Beispiel von vielen sei der Ozonzerfall im sichtbaren Licht [1] genannt. Einen quantitativen Beweis dafür, wie sehr es auf die Abstimmung der inneren Energie ankommt, erbrachten H. Beutler und B. Josephy [2] durch Sensibilisierung des Natriums mit der Quecksilberlinie 2537Å. Sie konnten zeigen, dass die Nebenserienlinien des Natriums, deren Frequenz ungefähr der Energie entspricht, die vom angeregten Hg-Atom zur Verfügung gestellt wird, eine völlig umgekehrte Intensitätsverteilung gegenüber der Anregung im Strahlungsfeld zeigen, obzwar die am weitesten auseinander liegenden Glieder sich nur um 15% in der Energie unterscheiden. Sogar ein Prozent Energie, die in kinetische verwandelt werden muss, spielt für die Intensitätsverteilung eine wichtige Rolle, obzwar dies nur ein Drittel der zur Verfügung stehenden mittleren translatorischen Energie bedeutet.

Neben dieser energetischen Uebereinstimmung wird nun, so ist zu vermuten, auch die Uebereinstimmung im Bau der Atome von Wichtigkeit sein, sodass im Falle gleichartiger Atome oder Moleküle die grösste Ausbeute an wirksamen Stössen als Resonanzwirkung zu erwarten wäre. Es erhebt sich aber auch noch die weitere Frage nach der absoluten Ausbeute an wirksamen Stössen dritter Art, und zwar die Frage danach, ob die Erfolgswahrscheinlichkeit bei diesen Zusammenstössen nicht grösser als eins sein kann. Das bedeutet, dass die der Berechnung zu Grunde gelegten Moleküldurchmesser, wie sie der kinetischen Gastheorie entnommen sind, zu klein sein können, dass also vielleicht die Annahme statthaft ist, dass für den Austausch an innerer Energie nicht der gleiche Wirkungsbereich massgebend ist, wie er für die elastischen Stösse in Betracht kommt, sondern dass dieser Wirkungsbereich den gaskinetischen Querschnitt grössenordnungsmässig überragen kann. Nach der neuen Quanten-bezw. Wellenmechanik liegt bisher kein Ansatz zur Durch-

[1] Griffith u. Mac Willie, *Trans. Chem. Soc.*, **123**, 2767 (1923) ; G. Kistiakowski, *Z. phys. Chemie*, **117**, 337 (1925) ; Griffith, u. Mc. Keown, *Z. phys. Chemie*, **120**, 236 (1926).

[2] *Naturw.*, **15**, 540 (1926).

rechnung dieses Problems vor ; auf Grund von Korrespondenzbetrachtungen [1] hatte NORDHEIM nicht für den Resonanzfall, den er mit seinem Ansatz nicht erfassen konnte, wohl aber für den Fall von Stössen dritter Art zwischen verschiedenen Atomen errechnet, dass der Wirkungsquerschnitt den gaskinetischen tatsächlich um viele Zehnerpotenzen übertreffen könne, wenn keine Unwandlung der Energie in kinetische Energie eintritt. Indessen hat Herr KALLMANN in einer Kolloquiumsdiskussion kürzlich mitgeteilt, dass er in der NORDHEIMschen Abhandlung einen entscheidenden Rechenfehler gefunden habe, und so liegen für die Annahme besonders grosser Wirkungsquerschnitte bisher nur experimentelle Stützen vor.

Von SCHÜTZ [2] wurden bei der Depolarisation des Quecksilberresonanzlichts durch Quecksilberdampf etwa 66 mal so grosse Wirkungsquerschnitte, also 8mal so grosse Wirkungsradien, gefunden, als bei der Zugrundelegung gaskinetischer Daten erwartet werden sollte und ORTHMANN und PRINGSHEIM [3] haben das gleiche Ergebnis für die Stossdämpfung erzielt. Besonders grosse Wirkungsradien wurden bei der Depolarisation des Natriumresonanzlichts durch Natriumdampf von DATTA [4] ermittelt : der Wirkungsradius hatte den 10^4 fachen Wert des gaskinetischen und HANLE [5] konnte diesen Befund auch bei zirkularpolarisiertem Licht bestätigen. Für die Fluoreszenzauslöschung bei Quecksilberdampf fanden PRINGSHEIM und ORTHMANN hingegen keinen abnormen Wirkungsquerschnitt und erklärten dies dadurch, dass für den Uebergang 2^3P_1 nach dem metastabilen Zustand 2^3P_0, der für die Auslöschung gewöhnlich in Betracht kommt, ein 0,2 Volt entsprechender Energiebetrag in kinetische Energie verwandelt wird. FOOTE [6] hingegen deutet seine Versuche so, dass merklich vergrösserte Wirkungsquerschnitte nur für Feldwirkungen wie die Depolarisation, nicht aber für Energieübergänge irgend welcher Art in Betracht kommen sollen. Auch experimentell ist demnach diese wichtige Frage noch nicht entschieden und weitere Versuche müssen in der Folge Aufschluss darüber geben. Die Tatsache vielfach vergrösserter Wirkungsquerschnitte für den Energie-

(1) *Z. Physik.*, **36**, 496 (1926).
(2) *Z. Physik*, **35**, 260 (1925) ; **48**, 67 (1928).
(3) *Z. Physik.*, **46**, 130 (1927).
(4) *Z. Physik.*, **37**, 625 (1926).
(5) *Z. Physik.*, **41**, 164 (1927).
(6) *Phys. Rev.* **30** (2), 288, 300 (1927).

austausch ist inzwischen durch Experimente, die H. Bentler in der deutschen physikalischen Gesellschaft mitgeteilt hat, erwiesen und auch auf Grund der neuen Quantenmechanik von Kallmann und London (1) abgeleitet worden.

Dass eine solche Möglichkeit, Anregungsenergie über grosse Distanzen auszutauschen, für photochemisch sensibilisierte Gasreaktionen von grosser Bedeutung ist, ist ohne weiteres einleuchtend, sie ist aber auch für die Betrachtung anderer Gasreaktionen sehr wesentlich. Der katalytische Einfluss sehr kleiner Spuren von Zuzatzgasen, der sonst rätselhaft ist, könnte auf diese Weise eine Erklärung finden. Ein solches Zusatzgas ist Wasserdampf und ich habe (2) für eine dieser Reaktionen, für die photochemische Chlorknallgasbildung, den Wirkungsradius berechnet, der mindestens angenommen werden müsste, um seinen Einfluss zu erklären: er ist das Dreissigfache des gaskinetischen Radius. Die experimentellen Grundlagen dieser Berechnung sind die Versuche von F. Weigert und Kellermann (3) über die zeitliche Dauer der Reaktionskette, die Versuche von A. Coehn und G. Jung (4) über die Grenzkonzentration des Wasserdampfs, die die Reaktion noch in ihrer vollen Geschwindigkeit aufrecht hält, ferner die Ausbeutebestimmung (5) der Reaktion und die Tatsache, dass der Wasserdampf keinen Einfluss auf den Primärakt ausübt (6). Es sind überdies im Bodensteinschen Institut Versuche im Gang, die die wirksame Grenzkonzentration des Wasserdampfs erneut sicherstellen sollen.

Der vergrösserte Wirkungsquerschnitt ist ferner noch zur Deutung einer andern Gruppe von Reaktionen herangezogen worden u. zw. der monomolekularen Gasreaktionen (7). Aus dem Temperaturkoeffizienten ihrer Geschwindigkeit kann man die Aktivierungsenergie berechnen und daraus die Zahl der aktivierenden Stösse in der Zeiteinheit. Die Zahl der reagierenden Moleküle ist nun bei den meisten untersuchten Fällen wesentlich grösser und es sind verschiedene Erklärungsmöglichkeiten gesucht worden. Neuerdings haben zahlreiche Forscher darauf hingewiesen, dass es sich bei diesen monomolekularen Reaktionen stets um sehr kompliziert

(1) *Z. physik. Chem.*
(2) *Z. phys. Chemie*, **131**, 97 (1927).
(3) *Z. phys. Chemie.*, **107**, 1 (1923).
(4) *Z phys Chemie*, **110**, 705 (1924)
(5) G. Kornfeld u. H. Muller, *Z. physik.*, **117**, 242 (1925).
(6) G. Kornfeld u. W. Steiner, *Z. Physik.*, **45**, 325 (1927).
(7) G. Kornfeld, *Z. phys. Chemie*, **131**, 97 (1927).

gebaute Moleküle mit vielen Freiheitsgraden handelt und Rice und Ramsperger (1), sowie L. S. Kassel (2) haben auf Grund dieser Vorstellung die Versuche von Hinshelwood (3) und seinen Mitarbeitern über den Zerfall von Methyläther, Aethyläther und Propionaldehyd berechnet. Die Reaktionen gehen bei niederen Drucken aus der monomolekularen Ordnung in die bimolekulare über und die Berechnung ergab, dass dieser Verlauf bei Annahme einer entsprechenden Zahl von Freiheitsgraden mit der der Maxwellschen Verteilung entsprechenden Zahl von aktivierenden Stössen gut übereinstimmte. Doch gibt es dagegen einen entscheidenden Einwand : für die kritische Grenze ist nur der Partialdruck der reagierenden Gase, aber nicht der Totaldruck massgebend und auch grosse Mengen von verschiedenen Zusatzgasen üben, mit Ausnahme von Wasserstoff, keinen Einfluss. Das bedeutet, dass besondere spezifische Energieüberträger notwendig sind, und diese Ueberlegung führt zwangsläufig, da sonst Verarmung an Energieträgern und mithin Stillstand der Reaktion eintreten müsste, zu der schon vor Jahren von J. A. Christiansen und H. A. Kramers (4) angewandten Vorstellung der Energiekette, d. h. einer ständigen direkten Weitergabe der bei der Reaktion freiwerdenden Energie zur Aktivierung neuer Moleküle. Doch führt auch diese Kette, wenn man nicht eine unwahrscheinlich lange Lebensdauer der aktiven Reaktionsprodukte annehmen will, nicht zur quantitativen Uebereinstimmung mit der absoluten Grösse der Reaktonsgeschwindigkeit und erst die weitere Annahme, dass diese Energieübergabe als eine Art Resonanzwirkung über grössere Distanzen als gaskinetische Stossradien wirksamst, kann diese Uebereinstimmung herbeiführen. Für den Zerfall von Stickstoffpentoxyd errechneten sich nach den Versuchen von Hibben (5) bei sehr niedrigen Drucken ausserordentlich grosse Wirkungsquerschnitte, die nicht wahrscheinlich schienen ; doch ist nach den neuesten, auf dieser Tagung von Herrn Bodenstein mitgeteilten Messungen bei diesen niederen Drucken der Verlauf nicht mehr monomolekular.

(1) *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 1617 (1927).
(2) *J. Phys. Chem.*, **32**, 225 (1928).
(3) *Proc. Roy. Soc.*, **113** A, 221 (1926) ; **114** A, 84 (1927) ; **115** A, 215 (1927).
(4) *Z. phys. Chemie*, **104**, 451 (1923)
(5) *Proc. Nat. Acad. Sc.*, **13**, 126 (1927).

DISCUSSION

M. Pienkowski. — Dans les expériences sur la fluorescence indirecte nous avons une preuve que lors d'un choc, un atome peut céder à un atome étranger une partie de son énergie d'excitation. Il serait intéressant de montrer qu'un atome excité peut céder à un autre atome de même nature la totalité de son énergie d'excitation. Ce phénomène permettrait d'expliquer le fait d'une sorte de propagation de l'état d'excitation sans diffusion effective des atomes eux-mêmes. Un de mes élèves, M. Narkiewier, dans des recherches faites sur la luminescence dans la vapeur de mercure a observé une telle propagation. Je voudrais par conséquent demander si vous connaissez, une expérience démontrant par la voie directe que dans les chocs de troisième espèce un atome excité peut céder toute son énergie d'excitation à un autre atome, de même nature .

La question a d'autant plus d'intérêt qu'un tel phénomène devrait jouer un rôle important dans l'établissement d'un état stationnaire entre les différents états d'excitation d'une masse gazeuse rayonnante aussi bien que dans les méthodes de mesure de la vie moyenne des atomes excités.

Mlle G. Kornfeld. — Il y a en effet les expériences de Datta, mais comme je l'ai dit d'abord on n'a que la probabilité du transport de l'énergie dans le cas de la dépolarisation, mais non la certitude.

SUR LES INTÉGRALES DES ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES DE LA CINÉTIQUE PHOTOCHIMIQUE

PAR M.

P. LASAREFF (Moscou)

RÉSUMÉ. — Dans l'article l'auteur donne l'intégration des équations générales de la cinétiques photochimique. Pour les réactions irréversible l'équation différentielle d'un procédé élémentaire est la suivante

$$-\frac{dC}{dt} = \alpha_1 k\lambda JC \tag{1}$$

C est la concentration de la substance photosensible, α_1 la constante de la réaction, k la constante d'absorption, λ la longueur d'onde et J l'intensité de la lumière. Son intégrale au cas de l'éclairage continue est

$$C = C_0 e^{-\alpha_1 k\lambda Jt}$$

Au cas de l'éclairage périodique

$$J = J_0(1 - \sin 2\pi Nt)$$

l'intégrale a la forme

$$C = C_0 e^{-\alpha_1 k\lambda J_0 t}\, e^{-\frac{\cos 2\pi Nt}{2\pi N}\cdot \alpha_1 k\lambda J_0}$$

Avec N très grand C pour les éclairages périodiques s'approche de la valeur de C avec l'éclairage continue (loi de TALBOT) si

$$J\ (\text{cont.}) = \frac{\int_0^T J dt}{T}.$$

Si on emploie la lumière blanche on doit prendre dans l'équation (1) au lieu de $k\lambda J$ l'expression

$$\int_{\nu_1}^{\nu_2} k_\nu J_\nu \frac{v}{\nu} d\nu$$

(v est la vitesse de la lumière, ν le nombre des vibration.

L'équation générale de la réaction photochimique reversible est

$$-\frac{dC}{dt} = \alpha_1 k\lambda JC - \alpha_2 (C_1')^n$$

C_1' est la concentration des produits.

Pour l'état stationnaire l'intégrale est égale à

$$C_1' = \sqrt[n]{\frac{\alpha_1 k\lambda JC}{\alpha_2}}.$$

Au cours des réactions reversible on obtient la loi de Talbot et l'action de l'éclairage blanche peut être obtenue si on remplace $k\lambda$ dans l'équation différentielle par la même valeur que pour les équations irréversibles.

RÉACTIONS IRREVERSIBLES

1. Eclairage continue. — D'après la loi d'Einstein entre la quantité de la substance décomposée M et l'énergie absorbée E existe une relation.

$$M = \alpha E\lambda.$$

Si on admet comme point de départ cette équation d'Einstein on obtient l'équation générale de la cinétique photochimique sous la forme suivante :

$$-\frac{dC}{dt} = \alpha_1 \lambda J(1 - e^{-kC})$$

C est la concentration de la substance, J l'intensité de la lumière agissante, λ la longueur d'onde et k la constante d'absorption.

Si l'absorption est petite on a

$$-\frac{dC}{dt} = \alpha_1 \lambda k JC$$

d'où on obtient

(1) $$C = C_0 e^{-\alpha_1 \lambda k J t}.$$

Ce qui représente l'intégrale de l'équation générale de la cinétique photochimique dans le cas d'un procédés élémentaire.

2. **Eclairage périodique.** — Si on admet que J est une fonction périodique et a la forme

$$J = J_0(1 - \sin 2\pi N t).$$

on obtient

$$-\frac{dC}{dt} = \alpha_1 k\lambda J_0(1 - \sin 2\pi N t)C$$

d'où on trouve

$$C = C_0 e^{-\alpha_1 k\lambda J_0 t} \cdot e^{-\alpha_1 k\lambda J_0 \frac{\cos 2\pi N t}{2\pi N}}. \tag{2}$$

Si N devient de plus en plus grand l'expression de C s'approche de plus en plus de la limite

$$C = C_0 e^{-\alpha_1 k\lambda J_0 t}$$

c'est-à-dire de la concentration qui peut être obtenue sous l'action de la lumière continue (voir 1).

Les actions de ces deux sources de la lumière : continue et périodique sont identiques, si $J_0 = J$ (const) (voir 1 et 2).

Mais

$$J_0 = \frac{1}{T}\int_0^T J dt = J_0 + \left|_0^T \frac{\cos 2\pi N t}{2\pi N}\right. . \qquad T \text{ est la période}$$

On peut donc conclure que la réaction irréversible donne sous l'action périodique et sous l'action continue de la lumière les mêmes effets si durant la période de l'action de la lumière les énergies fournies par la lumière continue et celle de la lumière périodique sont les mêmes

On peut aisément montrer que la loi reste la même, si au lieu de la loi spéciale du changement de l'intensité de la lumière on prend la loi périodique arbitraire. Dans ce cas on obtient

$$J = J_0 + J_1 \cos 2\pi N t + J_2 \cos 4\pi N t + \cdots + J_1' \sin 2\pi N t + J_2' \sin 4\pi N t$$

et

$$C = C_0 e^{-\alpha_1 k\lambda J_0 t} e^{-\frac{\alpha_1 k\lambda J_1 \sin 2\pi N t}{2\pi N} + \cdots + \frac{\alpha_1 k\lambda J_1' \cos 2\pi N t}{2\pi N}}$$

si N est assez grand l'expression pour C se diffère très peu de

$$C = C_0 e^{-\alpha k\lambda J_0 t}.$$

3. L'Eclairage avec la lumière blanche. — Si au lieu de la lumière monochromatique on emploie la lumière mixte par exemple blanche on peut dans ce cas écrire pour la lumière monochromatique ayant le nombre des vibrations ν

$$-\frac{dC}{dt} = \alpha_1 k_\nu J_\nu \lambda C d\nu \qquad \text{ou} \qquad -\frac{dC}{dt} = \alpha_1 k_\nu J_\nu C \frac{v}{\nu} d\nu$$

où v est la vitesse de la lumière.

Si on produit l'intégration de cette équation on obtient la vitesse de la réaction pour les ondes ayant le nombre des vibrations entre ν et $\nu + d\nu$.

$$-\frac{dC}{dt} = \alpha_1 C \int_{\nu_1}^{\nu_2} k_\nu J_\nu \frac{v}{\nu} d\nu.$$

On voit que dans le cas de la lumière blanche au lieu de $k\lambda J$ on doit prendre l'expression plus compliquée : $\int_{\nu_1}^{\nu_2} k_\nu J_\nu \frac{v}{\nu} d\nu$.

RÉACTIONS REVERSIBLES

1. Cinétique photochimique au cours de l'éclairage continue. — Nous admettons que la réaction photochimique est accompagnée par la réaction s'écoulant dans l'obscurité et nous admettons que cette dernière équation est celle du premier ordre ; dans ce cas nous avons :

$$-\frac{dC}{dt} = \alpha_1 k\lambda JC - \alpha_2 C_1' \tag{3}$$

et

$$\frac{dC_1'}{dt} = \alpha_1 k\lambda JC - \alpha_2 C_1'. \tag{4}$$

C_1' est la concentration des produits de la réaction photochimique.

Si l'absorption est grande au lieu des équations précédente on a

$$-\frac{dC}{dt} = \alpha_1 \lambda J(1 - e^{-kC}) - \alpha_2 C_1'.$$

On peut aisément trouver le concentration C_1', quand l'état stationnaire est établie

Dans ce cas $\frac{dC}{dt} = 0$ et

$$C_1' = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \lambda J (1 - e^{-k \cdot}).$$

Si au lieu d'un cas spécial nous étudions le cas général dans lequel la réaction s'écoulant dans l'obscurité est celle de l'ordre n nous avons :

$$-\frac{dC}{dt} = \alpha_1 k \lambda JC - \alpha_2 (C_1')^n$$

et à l'état stationnaire on a :

$$C_1' = \sqrt[n]{\frac{\alpha_1}{\alpha_2} k \lambda JC}.$$

En étudiant la relation entre C_1' et J avec la lumière monochromatique on obtient la relation qui permet d'évaluer l'ordre n.

L'intégration complète de l'équation (4) nous donne ($C + C_1' = C_0$)

$$C_1' = \frac{\alpha_1 k \lambda J C_0}{\alpha_1 k \lambda J + \alpha_2} + Be^{-(\alpha_1 k \lambda J + \alpha_2)t}. \tag{5}$$

La constante B est définie par les conditions initiales du problème.

Si avec $t = 0$, $C_1' = o$, on a

$$B = -\frac{\alpha_1 k \lambda J C_0}{\alpha_1 k \lambda J + \alpha_2}$$

et

$$C_1' = \frac{\alpha_1 k \lambda J C_0}{\alpha_1 k \lambda J + \alpha_2} \left\{ 1 - e^{-(\alpha_1 k \lambda J + \alpha_2)t} \right\}. \tag{6}$$

2. L'éclairage périodique. — Si l'éclairage est périodique on peut obtenir les lois des réactions photochimiques reversibles de la manière suivante : On a

$$-\frac{dC}{dt} = J\varphi(C) - \psi(C) \tag{7}$$

où $\varphi(C)$ et $\psi(C)$ représentent la dépendance de la concentration C des vitesses des réactions directe $J\,\psi(C)$ et inverse $\psi(C)$.

Si nous intégrons l'expression précédente entre $t = O$ et $t = T$ où T est le période nous avons :

$$-(C_2 - C_1) = \int_0^T J\varphi(C)dt - \int_0^T \psi(C)dt.$$

en employant le théorème de la moyenne on a :

$$-(C_2 - C_1) = [\varphi(C)]_m \int_0^T J dt - [\psi(C)]_M T$$

où $[\varphi(C)]_m$ et $[\psi(C)]_M$ représentent les valeurs de $\varphi(C)$ et $\psi(C)$ pour C qui se trouvent entre $C = C_1$ et $C = C_2$

Si on a l'état stationnaire, $C_1 = C_2$ et on a

$$\frac{[\psi(C)]_M}{[\varphi(C)]_m} = \frac{\int_0^T J dt}{T}.$$

Si la période T devient de plus en plus petite $\frac{[\psi(C)]_M}{[\varphi(C)]_m}$ s'approche de la valeur $\frac{\psi(C)}{\varphi(C)}$ et on a :

$$\frac{\psi(C)}{\varphi(C)} = \frac{\int_0^T J dt}{T}. \tag{8}$$

Avec l'éclairage continue on a pour la même réaction (7)

$$\frac{\psi(C)}{\varphi(C)} = J_0 \tag{9}$$

où J_0 est l'intensité de la lumière continue. Si les décompositions au cours de ces deux réactions sous l'action de la lumière continue et celle de la lumière périodique sont les mêmes on observe que $\frac{\psi(C)}{\varphi(C)}$ reste constante dans ces deux cas et par conséquent :

$$J_0 = \frac{\int_0^T J dt}{T}.$$

Nous recevons donc dans le cas de l'action périodique de la lumière au cours de la réaction reversible la même loi que dans le cas de la réaction irréversible.

3. L'action de la lumière mixte. — Comme on peut aisément voir, la loi d'action de la lumière mixte a la même forme que celle de la lumière monochromatique si au lieu de $k\lambda J$ on pose l'expression contenant l'intégrale

$$\int_{\nu_1}^{\nu_2} k_\nu J_\nu \frac{\nu}{\nu} d\nu.$$

III. — Sur les réactions irréversibles dans les couches épaisses de la substance photosensible

Dans ce cas au lieu de la réaction simple on a une réaction plus compliquée et la vitesse au premier moment de l'éclairage est égale à

$$\alpha_1 k\lambda J_0 \int_0^d e^{-kCx} C dx = \alpha_1 \lambda J_0 (1 - e^{-kCd}).$$

On peut écrire une équation dans le cas encore plus compliqué dans le cas où il existe un procédé de la diffusion, on a dans ce cas dans une couche disposée à la distance de x de l'origine au premier moment

$$-\frac{\partial C}{\partial t} = \alpha_1 k\lambda J_0 e^{-kCx} C - \beta \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}.$$

Cette équation se transforme, si C est petite dans la suivante :

$$-\frac{\partial C}{\partial t} = \alpha_1 k\lambda J_0 C - \beta \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

dont l'intégrale est égale à

$$C = Ae^{-(\alpha_1 k\lambda J_0 - \beta B^2)t} e^{Bx}.$$

INTRA-MOLECULAR LINKAGES

BY

F. Ian G. Rawlins (Cambridge)

Résumé. — Le passage d'une liaison homopolaire à une liaison hétéropolaire peut être conçu comme étant graduel ; ceci rend impossible de considérer une substance comme existant uniquement sous l'une ou l'autre forme, excepté dans des cas particuliers. HCl (gaz) et HCl (solide) sont étudiés au point de vue de la nature des liaisons dans le même composé à l'état liquide et à l'état solide.

L'existence d'un spectre d'absorption infra-rouge, en accord avec les liaisons en général, est brièvement examinée.

Since the purpose of this Conference is to discuss molecular activation and structure, it may be permissible to enquire very briefly into the nature of the forces acting within a molecule, and to see how far the available experimental evidence justifies a definite view of what is actually the state of affairs within such a complex.

Very generally, molecular linkages are classified as (1) homopolar and (2) heteropolar.

Much modern work all tends to show that there is no such thing as a sharp line of demarkation between these two categories, but a transition — perhaps even infinitely gradual — and which only permits of the statement (in a statistical sense) that a given compound exhibits preponderating homopolarity, or preponderating heteropolarity. Moreover, it does not seem impossible that the same substance in the three states of matter may assume different degrees of polarity, a factor of some consequence no doubt from the chemical point of view (with which this note is not immediately concerned), but a very important property from the physical aspect.

An almost ideal illustration is HCl. The gas shows in its physical behaviour many of the properties of a true dipole, but there is little

doubt that the solid (crystal) possesses a molecular lattice (essentially different therefore from salts such as NaCl), and it has for some years been apparent that solid HCl partakes more of the nature of a homopolar substance. Its homopolarity, however, may be conceived as consisting of such forces acting between molecules (of HCl) occupying the lattice points of the crystal — as witness the low heat of sublimation — and does not preclude the existence of heteroplar binding between H and Cl within each molecule, preserving to this extent the properties of the gaseous form. In any case, solid crystalline HCl presumably exists as a transitional substance in comparison with — say — solid iodine, the molecular lattice (units of I_2) of which might be imagined as striving towards complete homopolarity.

Marked absorption bands in the far infra-red (due to pure rotation) are probably a safe criterion for the existence of true polar gaseous molecules, but recent researches in the near infra-red have revealed strong positions of absorption in a number of substances supposedly homopolar, but which must now be taken as possessing at least some probability — in the sense indicated at the beginning of this note — of heteropolarity.

University Laboratory of Physical Chemistry, Cambridge.

July 1928.

DISCUSSION

M. T. M. Lowry. — Mr Rawlins' paper on « Intramolecular Linkages » provides an opportunity of directing attention to a possible source of confusion in the nomenclature used by chemists and by physicists in order to describe the different types of chemical combination. The terms *electrovalence* and *covalence*, as defined by Langmuir [1], are quite free from ambiguity, and, as I have frequently maintained, we can postulate a sharp distinction between them, since an electron is either shared between two nuclei, and occupies a quantum-orbit of each, or it belongs exclusively to one nucleus, and does not occupy a quantumorbit of the other. At the same time, the shielding of the two nuclei by a shared electron may be very unequal, especially if the nuclear charges are themselves unequal, and we should therefore not expect a covalence between carbon and oxygen to exhibit the same symmetrical character as a covalence between carbon and carbon or between oxygen and oxygen.

[1] *Science*, July 22, 61 (1921).

Physicists, on the other hand, have used the term *homopolar* to represent the symmetrical linkage between hydrogen and hydrogen, oxygen and oxygen, nitrogen and nitrogen, or carbon and carbon [1], and the term *heteropolar* to describe the unsymmetrical ionised linkage between sodium and chlorine [2]. It is, however, clear that these terms have been introduced merely in order to express in a more precise form the contrast drawn by ABEGG in 1904 [3] and by G. N. LEWIS in 1913 [4] between polar and non-polar molecules. They are therefore defined in a sense which makes them interchangeable with the terms introduced by LANGMUIR in 1921. RAWLINS, however, proposes to introduce a new definition of these familiar terms, since he suggests that any compound which possesses a molecular moment should be classed as heteropolar. Thus, a compound like hydrogen chloride, which is certainly covalent, but which must obviously possess a molecular moment in view of the gross inequality of the nuclear charges of the component atoms, is classed by him as heteropolar, and the sharp distinction of LANGMUIR's classification disappears completely. In this case there appears to be no real difference of opinion in regard to the relevant facts, but a very serious risk of confusion in the definitions, and for this reason it is hoped that the existing classification will be maintained.

In this connection, I should like to direct attention also to the possibility of converting a covalence into an electrovalence, or conversely, since this is a matter in reference to which much confusion still exists. Thus BORN, in citing ABEGG's definition of homopolar and heteropolar (or ionogenic) compounds, says that « Only the latter have a tendency to split into ions ; only in them can one attribute the chemical affinity to the direct electrostatic attraction between free charges ». The second of these statements is perfectly correct, since the chemical affinity between sodium and chlorine, even in the solid state, can be attributed to the electrostatic attraction between oppositely-charged ions, and the formation of a covalent bond does not appear to take place even under these extreme conditions. On the other hand, in direct contradiction to the first statement in the preceding quotation, a perfectly symmetrical homopolar molecule can be ionised immediately under the influence of a polar reagent. Thus, when acted on by potassium hydroxide, the homopolar molecule of chlorine is decomposed into a negatively-charged anion, and a positively-charged residue, which unites with

(1) See Sommerfeld, *Atomic Structure*, p. 425.
(2) See, for instance, M. BORN, *Atomtheorie des festen Zustandes*, p. 710 (1923).
(3) *Z. Anorg. Chem.*, 336, 168 (1904).
(4) *J. A. C. S.*, **35**, 1440 (1913).

the negatively-charged hydroxyl ion to form a molecule of hypochlorous acid

$$\overset{+}{K} + Cl - Cl + \overset{-}{O}H \rightarrow \overset{+}{K} + \overset{-}{Cl} + \overset{+}{Cl} + \overset{-}{O}H \rightarrow \overset{+}{K}\overset{-}{Cl} + Cl{\cdot}OH.$$

It therefore follows that, even if the gas consists entirely of homopolar molecules, when in a state of repose, these molecules can certainly be ionised when they undergo chemical change under the influence of a polar reagent ; and it is therefore not unlikely that they may also be ionised when they are merely « activated » under the influence of a polar catalyst.

In my lectures on the theory of valency (1) I have applied the same considerations to organic compounds, and have suggested that the rupture of a bond is usually unsymmetrical, i. e. that a duplet of shared electrons is transferred to one or other of the atoms which they unite, so that the covalent bond is converted into an electrovalence during the act of chemical change. In unsaturated and conjugated compounds a similar effect may be produced by ionising one link only of a nonpolar double bond, and thus converting it into a semi-polar bond (2). When, therefore, an organic compound is activated, in order to enable it to enter into chemical combination, we may suppose that the energy of activation is used up in an unsymmetrical displacement of the valency electrons of the bond that is to be broken. Thus, when light is absorbed by a group such as $\rightarrow Cl$ or $\rightarrow C = O$, the light-quanta may be used to lift the shared valency electrons to a higher energy-level relatively to one of the associated nuclei, without necessarily raising them relatively to the other nucleus (3). The final result of this process is the ionisation of the bond

$$\rightarrow Cl \rightleftharpoons \rightarrow \overset{+}{C}\overset{-}{l} \quad \text{or} \quad \rightarrow C = O \rightleftharpoons \rightarrow \overset{+}{C} - \overset{-}{O}$$

and its effect is to produce a photochemical decomposition of the molecule.

According to the views now expressed, it is always possible to draw a sharp distinction between a covalence and an electrovalence, and this is particularly easy when the molecules are at rest. Activation by light or by a polar catalyst may render a covalence more and more unsymmetrical, until the additional energy required to convert it into an electrovalence is almost negligible ; but even then, the distinction between a covalence and an electrovalence is just as definite as that between an *activated* or *excited* and an *ionised* atom of mercury, and is equally valid as a basis of classification.

(1) *Bull. Soc. Chim.*, **39**, 815-837, 905-921 (1926).
(2) *J. Chem. Soc.*, **123**, 822-831, 1866 (1923).
(3) Lowry, *Bull. Soc. Chim.*, **39**, 203-206 (1926) ; *J. Chem. Soc.*, 621 (1926).

SUR LA RELATION ENTRE L'ÉQUILIBRE CHIMIQUE ET LA CINÉTIQUE CHIMIQUE

PAR M.

ÉMIL BAUR (Zurich)

RÉSUMÉ. — On admet généralement que la constante d'équilibre chimique soit donné par le quotient des deux coefficients pour les vitesses de réaction en sens directe et inverse. L'auteur remarque qu'il y a certains cas où cette loi est contredite par l'expérience. Le phénomène est discuté au moyen de huit exemples différents.

L'équilibre chimique est relié à la cinétique chimique par une équation, que j'appellerai l'équation de C. M. GULDBERG :

$$K = \frac{k_1}{k_2} \tag{1}$$

où K dénomme la constante d'équilibre, tandis que k_1 et k_2 sont les coefficients de la vitesse de réaction dans le sens direct et inverse. Cette équation énonce que l'équilibre chimique est en réalité un état stationnaire, produit par la superposition d'actions élémentaires indépendantes. La signification descriptive de l'équation de GULDBERG consiste en ceci : soit une réaction quelconque :

$$A + B + \cdots = L + M + \cdots$$

avec la constante d'équilibre :

$$K = \frac{[L][M]\cdots}{[A][B]\cdots}$$

(les crochets représentent les concentrations de l'équilibre). On a donc pour l'équilibre :

$$K[A][B]\cdots - [L][M]\cdots = 0$$

et pour le non-équilibre :

$$K(A)(B)\cdots - (L)(M)\cdots = \Delta$$

(les parenthèses représentent des concentrations momentanées).

Suivant VAN'T HOFF [1], j'appellerai Δ l'éloignement de l'équilibre. Alors, l'équation de GULDBERG est satisfaite, si l'on pose :

$$v = k\Delta \tag{2}$$

ce qui veut dire que la vitesse de réaction v est proportionelle à l'éloignement de l'équilibre. Encore faut-il que la valeur de k reste constante, si Δ change de signe, c'est-à-dire, si la réaction inverse s'effectue.

L'équation (1) a été vérifiée dans un certain nombre de cas. Je repro-

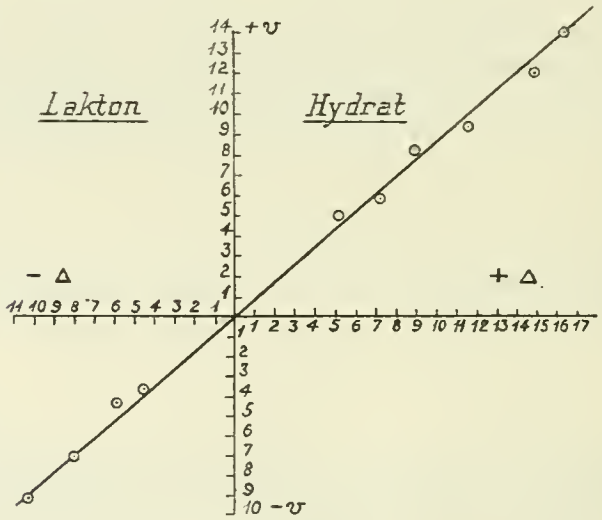


Fig. 1.

duis dans les figures 1, 2, 3 les mesures faites par C. S. HUDSON [2], O. KNOBLAUCH [3] et M. BODENSTEIN [4] au sujet de la mutaro-

[1] Vorlesungen über theoretische Chemie I. *Chemische Dynamik*, pg. 182-184, Braunschweig, Vieweg, 1898.
[2] *Z. phys Chemie*, **44**, 487 (1903).
[3] *Z. phys. Chemie*, **22**, 268 (1897)
[4] *Z. phys. Chemie*, **13**, 56 (1894).

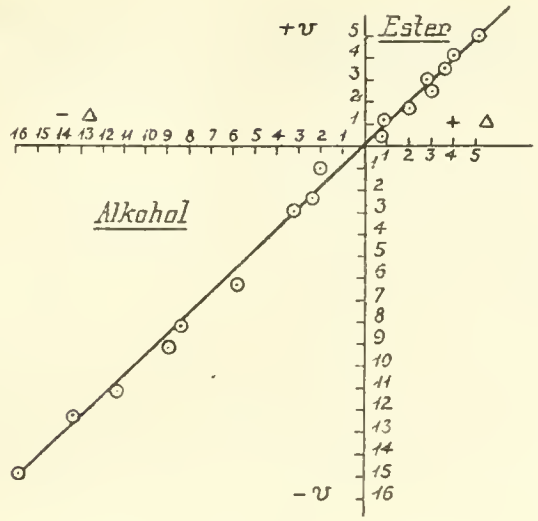


Fig. 2.

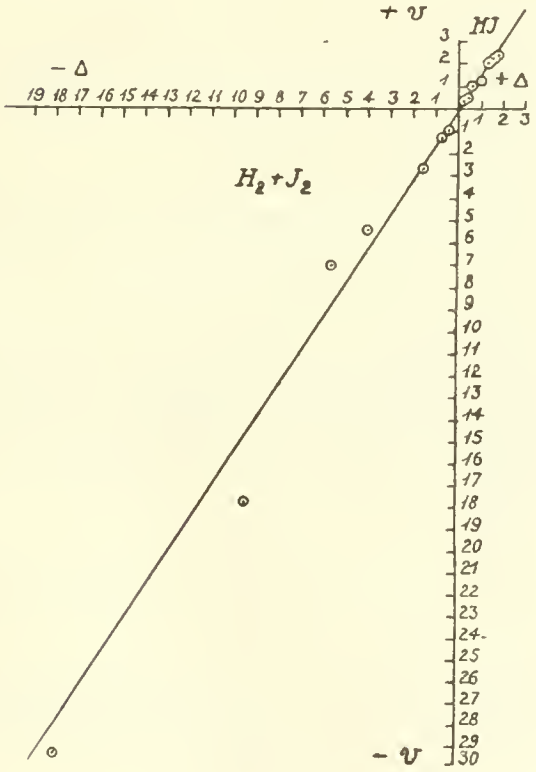


Fig. 3

tation du galactose, de l'ethérification et de la dissociation de l'acide iodhydrique respectivement. Dans les coordonnées v et Δ la courbe de réaction est une droite, qui ne change pas de direction en passant par le point zéro, ce qui est d'accord avec l'équation (1) de GULDBERG et l'équation (2) de VAN'T HOFF.

Cependant, quelques observateurs avaient annoncé depuis longtemps certains faits qui n'étaient pas d'accord avec la loi exprimée par ces équations. La courbe de réaction paraissait ne pas être toujours si simple. On avait l'impression que la vitesse de réaction v restait sensiblement nulle pour des valeurs petites de Δ , alors qu'elle s'élevait tout de même à des valeurs mesurables hors de cet intervalle, qui a été nommé l'intervalle des « faux équilibres » par P. DUHEM [1]. C'était donc nécessaire d'élargir la loi de cinétique chimique, pour tenir compte de ce phénomène. L'équation de GULDBERG (1) ne pouvait valoir que dans le voisinage immédiat du point d'équilibre, où les vitesses demeuraient trop petites pour être mesurées.

L'existence réelle des faux équilibres ne resta pas incontestée. Dès lors, on ne doutait plus de la validité illimitée de la loi de GULDBERG. Mais, finalement, de nouveaux phénomènes ont été découverts qui exigent de poser la question à nouveau et qui, à vrai dire, semblent être incompatibles avec la loi de GULDBERG. Je me propose de passer en revue ces travaux récents.

Ce qu'on a trouvé, c'est un coupure de la courbe de réaction quand on croise le point d'équilibre, comme l'indique le schema de la figure 4. Les branches *cc*' représentent le cas normal, les branches *a* et *b*, par rapport à la branche *c*, représentent le cas anormal, qui contredit la loi de GULDBERG. J'appellerai « équilibre symétrique » le cas normal *cc*' et « équilibre dissymétrique » le cas anormal *cb* ou *ca*. On comprend que l'équilibre dissymétrique nous force à résoudre l'équation (2) de VANT' HOFF en deux termes, l'un pour la réaction de gauche à droite :

$$v_{\rightarrow} = k\Delta$$

et l'autre, indépendant, pour la réaction de droite à gauche :

$$v_{\leftarrow} = k'\Delta.$$

Nous nous laissions guider par l'hypothèse qu'on devrait rencontrer la dissymétrie en question surtout parmi les réactions orga-

[1] *Thermodynamique et chimie*, 2e Ed., Paris, 1910, p. 431.

niques, quand une liaison entre deux atomes de carbone est nouée et dénouée. C'est donc dans ce domaine que nous avons cherché. Je cite les exemples suivants :

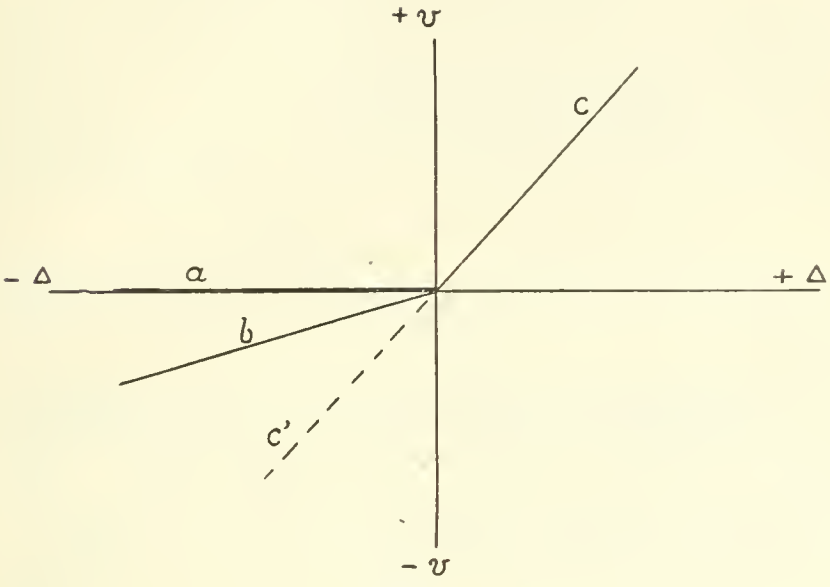


Fig. 4.

1° L'acide salicylique, à l'état gazeux, à une température de 200°, se dissocie partiellement en phénol et acide carbonique :

$$C_6H_4OHCO_2H = C_6H_5OH + CO_2.$$

Le degré de dissociation diminue en augmentant la pression, de même qu'en ajoutant l'un ou l'autre des produits de la dissociation. Les deux effets sont en accord à peu près quantitatif avec la loi des masses. A ce qu'il paraît, il faut considérer l'état de dissociation définitive comme équilibre vrai. Néanmoins la synthèse de l'acide salicylique ne se produit pas dans ces conditions, ni même quand on emploie une pression au-dessus de 50 atm., ce que veut dire, qu'on peut atteindre l'équilibre seulement d'un côté et non pas du côté opposé (1).

2° Nous pouvons calculer d'après les formules de *Nernst* que la tension maximum de la dissociation de l'oxalate de soude en carbonate de soude et oxyde de carbone :

$$Na_2C_2O_4 = Na_2CO_3 + CO$$

(1) R. Orthner, *Z. phys. Chemie*, 93, 220, 236 (1918).

n'excède probablement pas environ 10 Atm. à 300°. Par contre, en traitant à la même température la soude calcinée par l'oxyde de carbone à une pression supérieure à 1000 Atm. pendant plusieurs jours, il n'y a pas trace d'oxalate formée, tandis que la vitesse de décomposition à cette température se trouve nettement mesurable. On constate donc une dissymétrie marquée pour les vitesses respectives de la formation et de la dissociation [1].

3° Par une action catalytique du charbon animal on peut effectuer l'hydrolyse des acides aminocarboniques, tels que l'alanine, en acide oxycarbonique, par exemple :

$$CH_3CHNH_2COOH + H_2O = CH_3CHOHCOO' + NH_4^+.$$

Voilà encore une réaction qui donne un équilibre, avec tous ses caractères, sauf son caractère fondamental, c'est-à-dire, la réversibilité [2].

4° Si les cas précédents ne sont pas tout-à-fait convaincants, parce que la définition de l'équilibre reste toujours plus ou moins problématique, étant donné une courbe de réaction comme a — c, voir figure 4, ce n'est plus la même chose pour les cas suivants, qui se rapportent à la courbe b — c (figure 4).

On sait que les sels de l'acide phloroglucinique en solution aqueuse sont partiellement décomposés en phloroglucine et bicarbonate, selon l'équation :

$$C_6H_2(OH)_3COO' + H_2O = C_6H_3(OH)_3 + HCO_3'.$$

C'est là un équilibre réversible, facile à déterminer. Mais, en mesurant les vitesses, on remarque une coupure de la courbe de réaction, comme la courbe b — c de la figure 4 [3].

5° Des relations toutes analogues sont valables pour la formation de l'acide pyrogallolcarbonique. Les déterminations faites se trouvent représentées sur la figure 5 [4]. Il y a deux isothermes, une pour 80° et une seconde pour 95°. La première indique un court intervalle, où la vitesse de transformation devient insensible, phénomène analogue à celui qui a été discuté par P. Duhem

7° Ce phénomène, c'est-à-dire, la vitesse nulle sur une certaine étendue à partir du point d'équilibre (mais apparemment située seulement d'*un* côté de l'équilibre), est plus prononcé encore chez

[1] S. Ott, *Z. phys. Chemie*, **109**, 1 (1924).
[2] K. Wunderly, *Z. phys. Chemie*, **112**, 176 (1924).
[3] J. Piazza, *Z. phys. Chemie*, **93**, 183 (1918).
[4] O. Widmer, impublié.

une autre réaction, Le bromure d'isobutylène se transforme à environ 200° facilement en bromure tertiaire de butylène, suivant l'équation :

$$CH_3CH_3CHCH_2Br \rightleftarrows CH_3CH_3CBrCH_3.$$

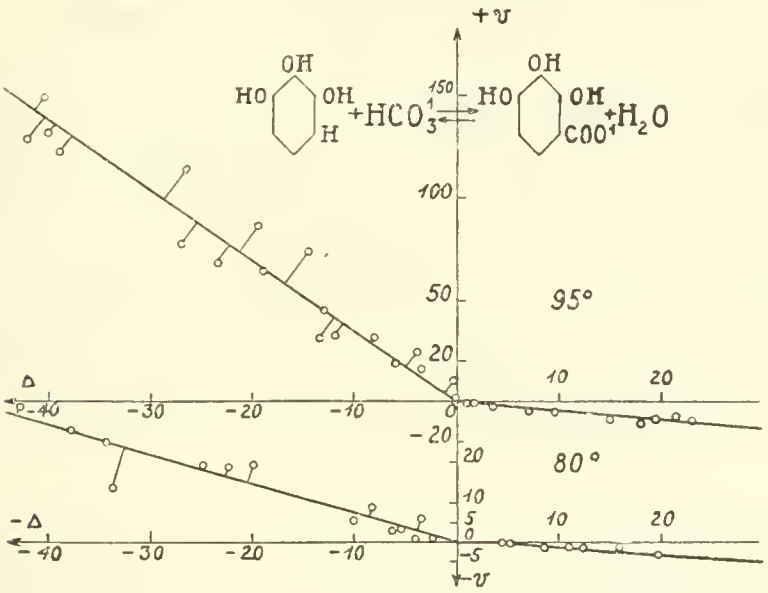
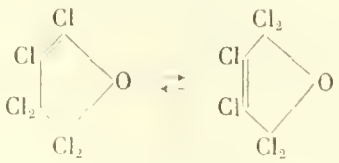


Fig. 5.

Cette réaction réversible se fait avec des vitesses très différentes, ce que montre la figure 6 (1). La coupure est très marquée, d'autant plus que dans le voisinage du point d'équilibre il y a arrêt complet de la transformation.

8° L'équilibre dissymétrique a été noté depuis longtemps dans deux autres cas d'isomérisation. La figure 7 représente les mesures de F. W. Küster (2), mesures relatives à l'isomérisation d'une substance, nommée Hexachlor-α-Keto-β-R- pentèn, de formule :



La même singularité a été signalée par J. Wislicenus (3) pour l'isomérisation des deux Tolandibromures. Seulement, on croyait qu'il

(1) G. Dienger, *Z. phys. Chemie*, **136**, 93 (1928).
(2) *Z. phys. Chemie*, **18**, 161 (1895).
(3) *Dekanatschrift* Leipzig, 1890.

faudrait ramener la dissymétrie à quelque impureté. Mais depuis

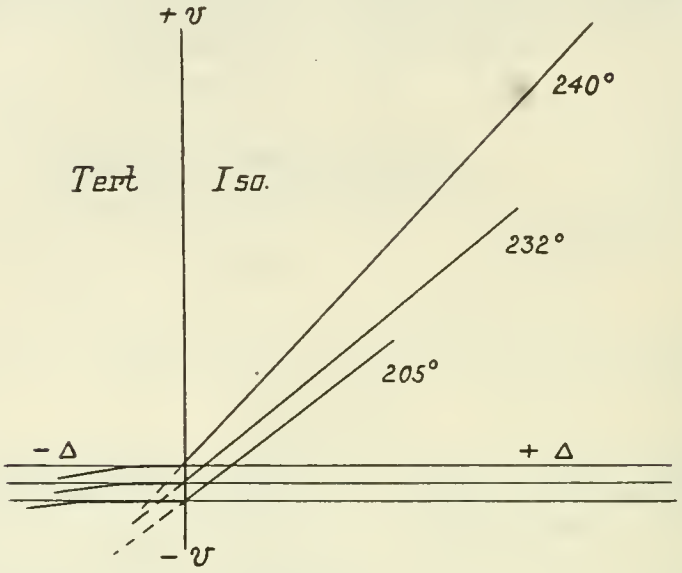


Fig. 6.

que nous avons montré que cette explication ne peut guère être soutenue pour les bromures du butylène, elle doit être refutée aussi pour ces observations antérieures.

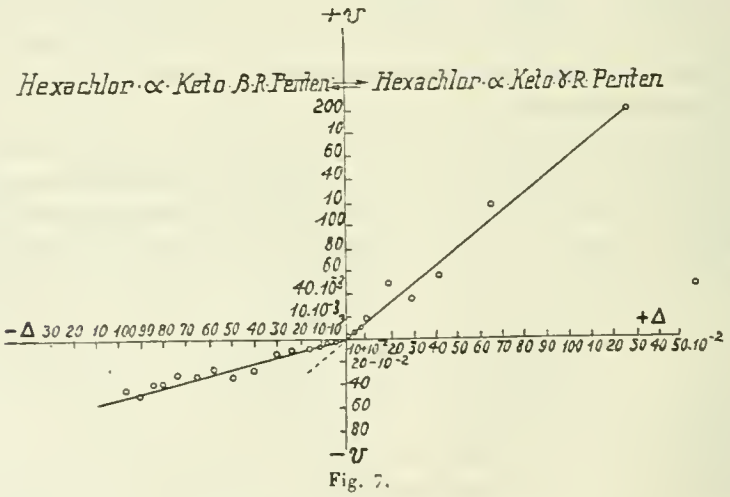


Fig. 7.

Donc, il existe un ensemble de faits assez bien fondés, qui sont en contradiction flagrante avec le théorème de GULDBERG, savoir la notion de l'équilibre chimique comme état stationnaire.

9° Quand on chauffe le phénolate de sodium en présence d'acide carbonique sous pression suffisante, le salicylate de sodium est formé. C'est le procédé technique bien connu de la synthèse des sels de l'acide salicylique. Cette synthèse s'accomplit par trois étapes. Il se forme d'abord un carbonate de soude phénolique-instable :

$$C_6H_5O - CO - ONa,$$

ensuite une seconde forme de ce sel (Es II), lequel est finalement transformé en salicylate. Les deux sels estériques sont caractérisés par des tensions différentes de dissociation, qui sont d'ailleurs réversibles comme d'ordinaire.

Mais la transformation en salicylate n'est pas accompagnée d'un abaissement de tension, comme on devrait s'y attendre. D'autre part, en chauffant le salicylate, ce sel se dissocie selon l'équation :

$$C_6H_4OHCOONa \rightleftharpoons C_6H_5ONa + CO_2$$

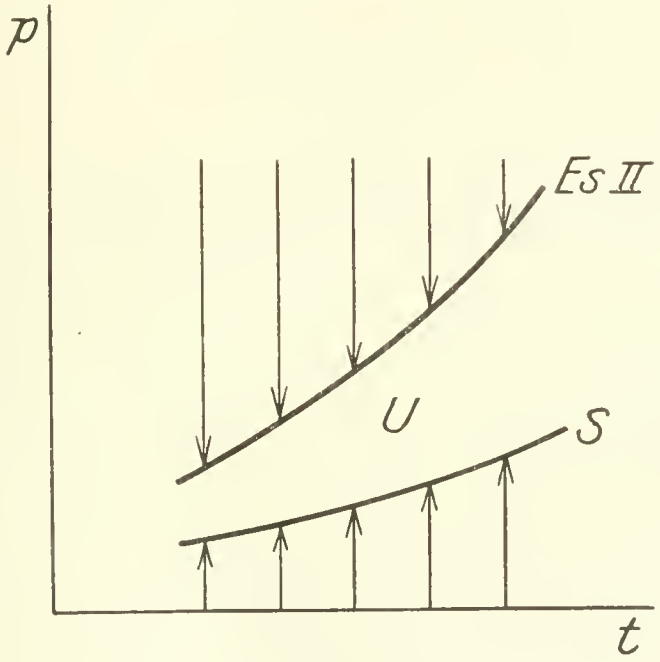


Fig. 8.

et développe des tensions inférieures à celles du sel ES II. On obtient un tableau de la forme de la figure 8 (1). Les courbes (dans les coor-

(1) J. A. Davies *Z. phys. Chemie*, **134**, 57 (1928). E. Baur, *Z. phys. Chemie*, **134**, 87 (1928).

données pression et température) Es II et S représentent les tensions du sel Es II et du salicylate respectivement ; les flèches indiquent les parcours de réaction. Entre eux un domaine U reste libre, où il n'y a aucune réaction, quoiqu'il y ait là des conditions d'équilibre faux ou plutôt d'équilibre manquant par rapport au salicylate. On voit que la synthèse du salicylate ne saurait se produire par voie directe, mais seulement par un détour, tandis que la dissociation s'effectue d'un coup. Il en résulte une dissymétrie entre le montage et le démontage, qui n'a pas de place dans la théorie habituelle qui relie la cinétique à l'équilibre d'une façon probablement trop intime.

Physikal. chem. Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule Zürich.

Juin 1928.

DISCUSSION

M. Bodenstein. — Die Tatsachen, die Herr Baur vorgetragen hat, müssen wir heute zweifellos als Tatsachen ansehen, und wenn sie uns unbequem sind, so müssen wir nach ihren Gründen suchen. Nun sind analoge Erscheinungen schon lange bekannt und zwar in heterogenen Systemen : die Karbonate von Kalzium, Blei, etc. zersetzen sich schnell, ihre Rückbildung vollzieh sich sehr langsam. Ich selbst habe vor 22 Jahren Analoga gefunden bei der fermentativen Bildung und Verseifung von Buttersäureester, wo die Geschwindigkeiten auch nicht mit dem Gleichgewicth harmonieren.

Die Deutung wurde gleichzeitig experimentell gebracht, wie theoretisch ; Centnerszwer und seine Schüler zeigren, dass die Rückbildung leicht erfolgt, wenn das Karbonat schon reichlich vorhanden ist und Volmer fand, wovon Herr Schwab gestern sprach, dass die Reaktion nur an den Grenzlinien des Produkts sich vollzieht, allgemein bei heterogenen Reaktionen. Nun wäre es sehr wohl denkbar, dass die von Herrn Baur studierten Umsetzungen an den Gefässwänden in absorbierten Schichten vor sich gehen — für Verseifung an Kohle ist das ja gesagt worden — und dann wären die Beobachtungen ohne Schwierigkeiten verständlich.

M. Norrish. — In these interesting cases of false equilibrium which Prof. Baur has given us it seems to me to be very necessary to take account of the mechanism of reaction, and therefore carefully

to study the kineties. It is important to know for example that the reaction is homogeneous for of this were not the case, as in the example of salicylic acid given us, we might explain the false equilibrium by a partial or complete surface poisoning, due to a bye product of reaction. There are other physical factors which may give rise to apparent false equilibrium, as for example in the well known case of hydrogen et sulphur. Here, as was found by RIDEAL and myself, the reaction is quite normal, and the previous observations were vitiated by the solubility of the hydrogen sulphide in the sulphur. It seems to me to be unsafe to make any new hypothesis before the complete kinetics of such reactions have been very carefully investigated, and the possibility of the formation of intermediate compounds etc. fully considered.

M. SCHWAB. — Sobald heterogene Reaktion in Frage kommt, besteht ganz allgemein die Möglichkeit, dass die Gleichsetzung der tatsächlichen Geschwindigkeiten nicht mit dem thermodynamischen Gleichgewicht übereinstimmt. Und zwar gilt dies nicht nur, wie in den von Herrn BAUR zitierten Fällen, hinsichtlich der Grösse der Geschwindigkeiten, vielmehr auch hinsichtlich ihrer Konzentrationsabhängigkeit. Kombination der Geschwindigkeitsgleichung der Hin-Reaktion mit der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung liefert oft für die Rückreaktion physikalisch unvorstellbare Formulierungen. Man muss wohl annehmen, dass die Mechanismen in der Nähe des Gleichgewichts in solche übergehen, deren Kombination das richtige Gleichgewicht liefert (ähnlich, wie BJERRUM das für Lösungen fordert).

M. Francis PERRIN. — N'est-il pas possible dans certains cas d'expliquer les anomalies signalées par M. BAUR, par l'existence de réactions par chaînes pour lesquelles la loi d'action de masse pour les vitesses n'est certainement pas valable ? Dans de telles réactions il peut en effet se produire des discontinuités dans la vitesse de réaction qui peut devenir pratiquement nulle de façon brusque pour certaines concentrations critiques.

M. BRINER. — Permettez-moi d'attirer l'attention sur la difficulté que l'on recontre souvent d'apprécier si le véritable équilibre d'un système est atteint. Ainsi pour l'oxyde d'azote considéré primitivement par DUHEM notamment comme étant à la température ordinaire, dans un état de faux équilibre permanent, nous avons établi [1] qu'une compression de plusieurs centaines d'atmosphères provoquait une décomposition très rapide déjà à la température ordinaire. A propos des faits extrêment intéressants trouvés et discutés par M. le

[1] V. BRINER et BOUBNOFF, *J. Ch. phys*, 1913.

Prof. Baur, je voudrais lui demander de bien vouloir nous préciser le critérium sur lequel il se fonde pour penser que les systèmes qu'il a obtenus sont bien ceux de leur véritable état d'équilibre.

M. Berthoud. — Dans le même ordre d'idées soulevées par M. Briner, je me permettrai de demander à M. Baur s'il a mesuré, dans certains cas au moins, les vitesses de la réaction dans les deux sens et constaté qu'elle se ralentit et finit par s'arrêter avant que l'équilibre soit atteint.

M. Constable. — I should like to comment on the form of relation used by Prof. Baur.

$$K(A)\,(B) - (L)\,(M)\cdots = \Delta$$

If we consider the general case this becomes

$$K[A]^m[B]^n - [L]^p[M]^q = \Delta \quad \text{and} \quad K = \frac{k_1}{k_2}.$$

thus the reaction velocity $v = k_2\Delta$. The quantity Δ called « l'éloignement de l'équilibre », is apt to give a false impression, since Δ is a complex function of the concentrations of the reactants, resultants, and the two velocity constants. If the formation of the final products of chemical reaction occurs by way of a series of consequtive reactions the form of Δ as still more complicated : and an additional cause of departure from the simple law of mass action is found besides the intervention of heterogeneous reaction suggested by Prof. Bodeinstein.

When the forward reaction occurs easily and apparently stops at an equilibrium point, and the backward reaction does not seem to occur at all when the resultants are left together, it does not seem that any contradiction to the second law of thermodynamics is necessarly involved. In order that there should be no possibility of obtaining an indefinite supply of energy from such a system it is only necessary that the rate of the backward reaction should become pronounced at values of the concentrations very near that of equilibrium.

There is no necessity for the reaction to proceed in a marked manner outside this range, and it is possible to conceive more complicated reaction mechanisms (involving consecutive reactions or heterogeneous catalysis) to account for a very slow backward reaction, in spite of the existence of an obvious equilibrium.

Thus though the backward reaction may be difficult to observe experimentally, it is unnecessary to conclude that there is some factor operative on the forward mechanism just before equilibrium is reached which produces a steady state independently of the backward reaction.

The same type of problem occurs in the study of the effect of solid catalysts on balanced reactions. A catalyst may cause a very marked increase in the rate of the forward reaction, but quite fail to affect the reverse reaction with the pure resultant. Yet the equilibrium position of the reaction (when the energy contant of the surface is unchanged) is normal.

M. Baur. — Quant aux réactions non-élémentaires, il a été prouvé par Wegscreider et G. N. Lewis, que dans un équilibre thermodynamique toutes les réactions élémentaires doivent être à la fois en équilibre stationnaire, chacun pour soi. Quant à la loi de masse cinétique, la notion de van't Hoff de l'éloignement de l'équilibre laisse ouverte la question, si la loi est confirmé ou non. Quant à l'équivalence des vitesses dans le sens direct ou inverse, la théorie actuelle exige seulement que l'équivalence ait lieu dans le voisinage immédiat de l'équilibre, mais ici elle doit se trouver en présence de catalyseurs quelconques, de même qu'en présence d'effets autocatalytiques, et pour réaction homogène ou hétérogène. Quant à l'absence d'impuretés, on a tâché de s'en libérer en mesurant des systèmes composés des produits et des substances originaires. Quant à la définition de l'équilibre, il n'y a pas de doute possible, dans les cas où le même point d'équilibre peut être mesuré des deux côtés.

ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA DÉCOMPOSITION DE L'EAU OXYGÉNÉE PAR LES ÉLECTROCOLLOIDES

PAR MM.

H. Damianovich et Orsini F. F. Nicola (Buenos-Aires)

Résumé. — On constate une perte d'activité des électrocolloïdes (Au, Ag et Pt), qui provoque diminution des constantes de vitesse de réaction d'une mesure à la suivante (pour une même concentration) et des variations d'une même constante en fonction du temps avec modifications des propriétés physico-chimiques (couleur, aspect macroscopique et ultramicroscopique). Les différences des constantes (temps égaux de transformation), les rapports des ($K \times t$) pour des quantités égales en transformation et les courbes $x = f(t)$ et $K = f(t)$ nous confirme cette perte d'activité.

I

Le but que nous avons poursuivi dans nos expériences sur la cinétique de la décomposition catalytique de l'eau oxygénée est d'établir et de confirmer la variation de l'activité des électrocolloïdes métalliques et de calculer cette variation d'accord avec les conclusions que nous avons déduites des formules de la cinétique chimique.

Dans les diverses expériences que nous avons faites dans le Laboratoire de Chimie-Physique concernant l'étude cinétique de

(1) Les électrocolloïdes ont été préparés par M. le Dr B. Alladio suivant la méthode de Svedberg.

M. le Dr L. Bontempi et Mlle Dr A. Canoni nous ont aidés dans ce travail.

plusieurs réactions catalytiques, en particulier la décomposition de l'eau oxygénée par la catalyse, par les colloïdes métalliques (électriques et chimiques) nous avons constaté des variations remarquables en faisant le calcul des constantes de vitesse de réaction d'accord avec la formule logarithmique ; ce qui nous a conduits à étudier plus profondément ces systèmes physico-chimiques et chercher la méthode pour pouvoir démontrer l'existence des variations dans les constantes de vitesse de réaction et d'établir quelle serait la formule de la cinétique chimique la plus exacte pour interpréter ces phénomènes catalytiques.

Détail des expériences

Dans presque la totalité des expériences de catalyse nous avons ajouté des quantités croissantes d'électrocolloïdes (aurosol, platinosol) à un volume déterminé d'eau oxygénée diluée 2 % (en volume) (Perhydrol « Merck »).

Quand nous avons constaté dans chaque expérience que toute l'eau oxygénée était décomposée, nous avons calculé les quantités d'eau oxygénée et d'électrocolloïdes enlevées, et nous avons ajouté après de l'eau oxygénée plus concentrée (20 cm^3 à 10 %) et de l'eau distillée pour reconstituer le système physico-chimique original et en même temps une quantité d'électrocolloïde égale à celle que nous avions enlevée dans les divers dosages.

Chaque fois que nous avons reproduit le système original nous avons continué à faire son étude cinétique depuis le 2e, le 3e, 4e, jusqu'au 5e essai de répétition et dans certains cas jusqu'au 7e, etc...

Nous avons suivi cette méthode dans les diverses séries d'expériences (avec 10,20 et 30 cm^3 de chaque électrocolloïde) et aussi quand nous avons ajouté du saccharose. Nous avons fait des essais en changeant l'ordre des substances à mélanger en les comparant avec des systèmes plus concentrés en eau oxygénée ; dans tous les cas les résultats sont semblables et proportionnels.

Pour ces motifs nous présentons seulement une seule série d'expériences et les courbes respectives.

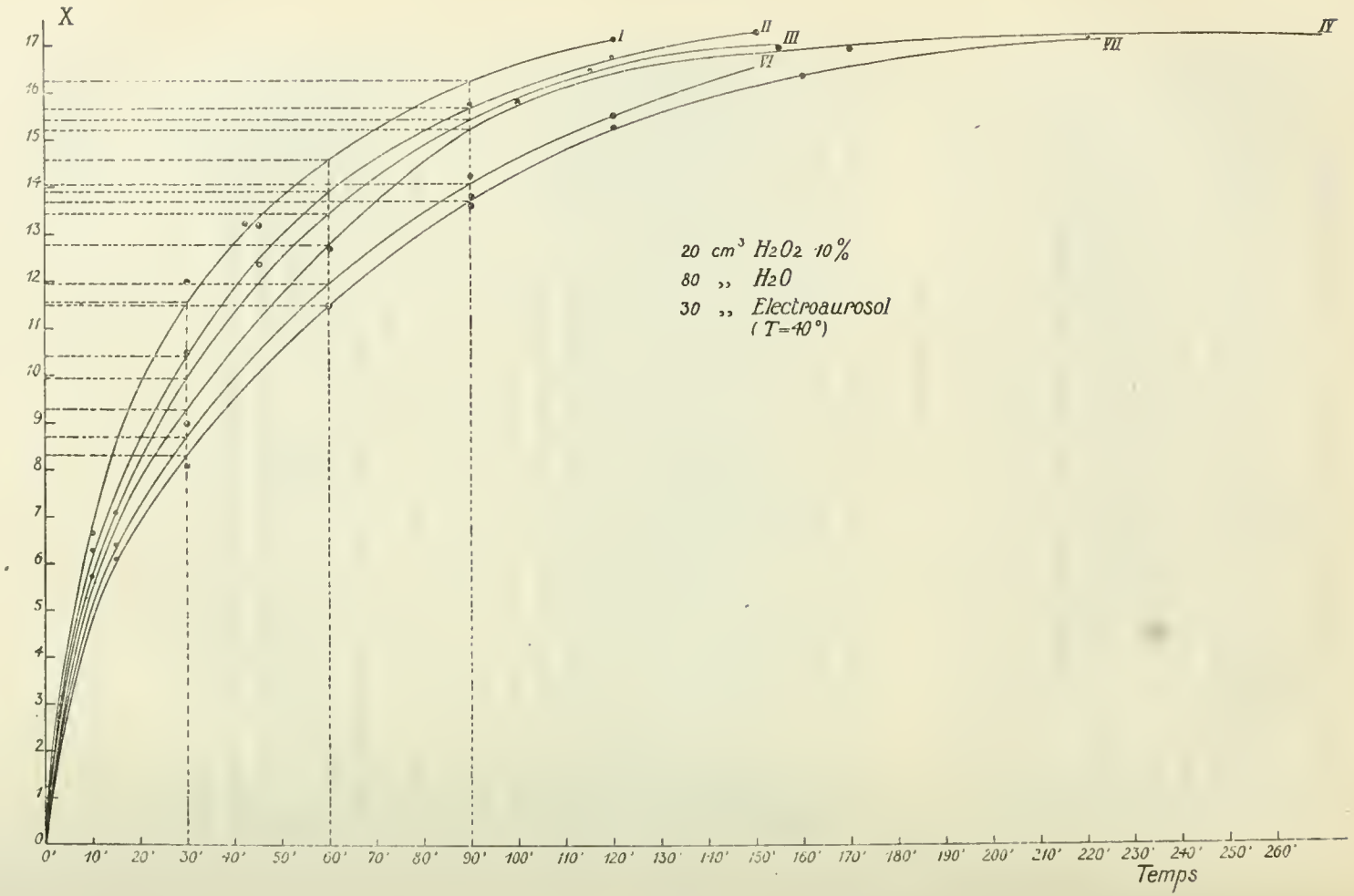

X
Temps
I
II
III
IV
VI
VII
20 cm³ H2O2 10%
80 ,, H2O
30 ,, Electroaurosol
(T=40°)

Fig. 1.

20 cm³ H_2O_2 10 % 80 cm³ H_2O 30 cm³ électroaurosol

T = 40°

t	$(a-x)$					
	n	H_2O_2 %	$K \times 10^2$	$K^{\frac{1}{2}} \times 10^2$	$K^{\frac{2}{3}} \times 10^2$	$K^{\frac{4}{5}} \times 10^2$
			I			
0′	17,5	0,5950	—	—	—	—
10′	10,9	0,3706	4,7344	17,64	11,28	7,90
15′	9,0	0,3060	4,4331	15,734	10,28	7,326
30′	6,0	0,2040	3,5689	11,444	7,77	5,661
45′	4,3	0,1462	3,0181	9,2796	6,554	4,673
60′	2,8	0,0952	3,0538	8,3764	5,92	4,542
90′	1,3	0,0442	2,8882	6,6946	4,963	3,985
120′	0,4	0,0136	3,1474	5,727	4,647	3,927
			II			
0′	17,5	0,5950	—	—	—	—
10′	11,3	0,3892	4,3740	16,44	10,50	7,40
15′	9,6	0,3264	4,0028	14,430	9,38	6,793
30′	7,1	0,2414	3,0077	10,025	6,72	4,847
45′	5,1	0,1734	3,7400	8,470	5,899	4,296
60′	3,6	0,1224	2,6350	7,5438	5,320	4,008
90′	1,9	0,0646	2,4666	6,171	4,509	3,524
120′	0,8	0,0272	2,5700	5,460	4,175	3,394
150′	0,3	0,0102	2,7107	4,836	3,848	3,287
			III			
0′	17,5	—	—	—	—	—
10′	11,8	0,4012	3,9411	14,960	9,57	6,70
15′	10,4	0,3536	3,4692	12,741	8,28	5,827
30′	7,5	0,2550	2,8250	9,537	6,36	4,582
45′	5,6	0,1904	2,5321	7,995	5,528	3,641
115′	1,1	0,0374	2,4057	5,453	4,066	3,275
145′	0,7	0,0238	2,2199	4,619	3,504	2,889
			IV			
0′	17,5	0,5950	—	—	—	—
10′	11,9	0,4046	3,8566	14,68	9,42	6,55
15′	10,6	0,3604	3,3421	12,315	7,92	5,59
30′	8,2	0,3601	2,5275	8,712	5,78	4,133
60′	4,8	0,1632	2,1556	6,574	4,54	3,373
100′	1,7	0,0578	2,3316	5,758	4,197	3,30
170′	0,6	0,0204	1,9837	4,021	3,082	2,564
			V			
0′	17,5	0,5950	—	—	—	—
10′	12,3	0,4182	3,5260	13,50	8,58	6,000
15′	11,1	0,3774	3,0350	11,305	7,28	5,128
30′	8,6	0,2924	2,3687	5,890	5,44	3,884
60′	5,75	0,1955	1,8547	5,890	4,002	2,747
90′	3,25	0,1105	1,8703	5,236	3,709	2,808
120′	2,00	0,0680	1,8068	4,597	3,085	2,592
150′	1,2	0,0408	1,7865	4,107	3,068	2,447
180′	0,8	0,0272	1,7138	3,651	2,548	2,268

t	$(a-x)$					
	n	H_2O_2 %	$K \times 10^2$	$K^{\frac{1}{2}} 1 \times 0^2$	$K^{\frac{2}{3}} \times 10^2$	$K^{\frac{4}{3}} \times 10^2$
			VI			
0′	17,5	0,5950	—	—	—	—
10′	12,6	0,4284	3,2851	12,7	8,04	5,60
15′	11,4	0,3856	2,8572	10,606	4,88	4,828
30′	9,4	0,3196	2,0721	7,372	4,84	3,436
60′	6,0	0,2040	1,7838	5,722	3,855	2,847
90′	3,7	0,1258	1,7262	5,083	3,196	2,625
120′	2,3	0,0782	1,6902	4,425	3,185	2,459
160′	1,2	0,0408	1,6751	3,760	2,868	2,149
230′	0,4	0,0136	1,7148	3,196	2,524	2,120

L'ensemble des courbes (fig. 1) représente la cinétique de la décomposition de H_2O_2, par 30 cm³ du catalyseur.

II

Les différentes séries d'expériences nous permettent de présenter les conclusions suivantes :

1° La diminution des valeurs d'une même constante en passant du premier essai au second et de celui-ci au troisième, etc., nous donne un moyen de constater la perte d'activité des catalyseurs dans les systèmes étudiés ;

2° Cette perte d'énergie ou d'activité se manifeste par les expériences quand nous désirons calculer la constante de la vitesse de réaction (avec les formules : logarithmique et exponentielle $\frac{1}{n} = \frac{1}{2}$ et etc.) et en même temps sa variation, parce que ces formules ne nous donnent pas des résultats en accord avec le processus de transformation. On a constaté toujours une diminution progressive des valeurs des constantes en fonction du temps.

3° La variation d'activité ou d'énergie du catalyseur se manifeste visiblement quand on étudie les courbes $x = f(t)$ ou $K = f(t)$. Ces courbes ont, dans certaines parties, l'allure des courbes logarithmiques et dans les autres les caractères des infralogarithmiques $\frac{1}{2}, \frac{3}{5}, \frac{3}{4}, \frac{4}{5}$, etc.) ou sont des lignes droites dans des régions déter-

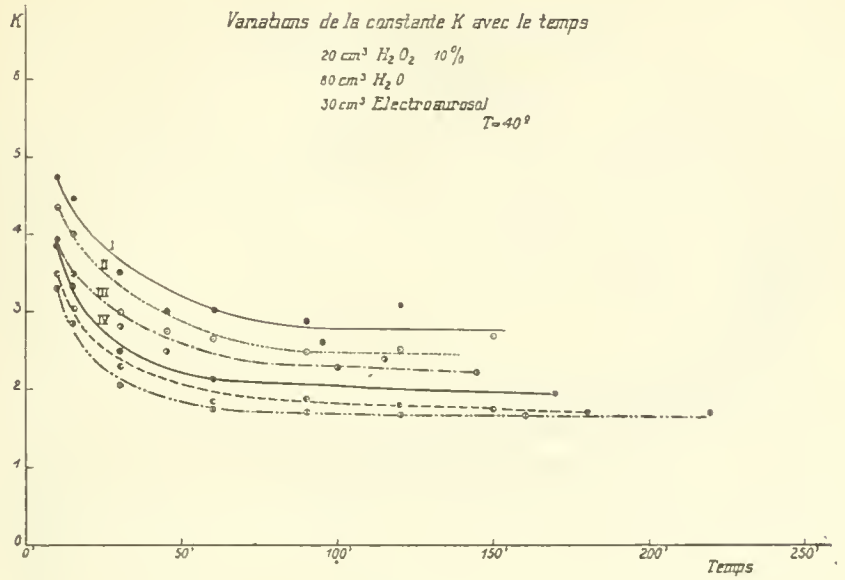

K
Variations de la constante K avec le temps
20 cm³ H₂O₂ 10 %
80 cm³ H₂O
30 cm³ Electroaurosol
T = 40°
I
II
III
IV
0
1
2
3
4
5
6
0'
50'
100'
150'
200'
250'
Temps

Fig 2.

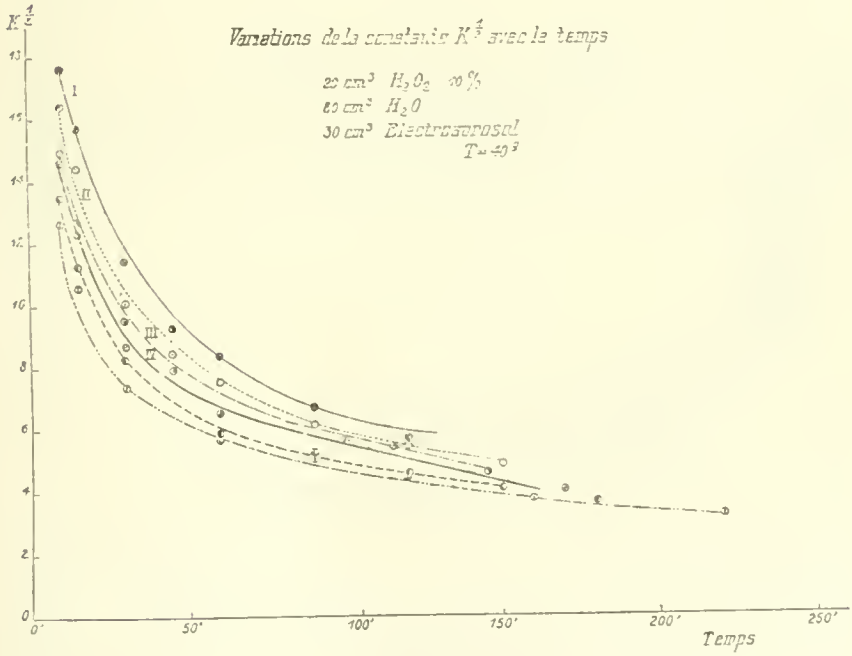

Variations de la constante K^1/2 avec le temps
20 cm³ H₂O₂ 10 %
80 cm³ H₂O
30 cm³ Electroaurosol
T = 40°
I
II
III
IV
0
2
4
6
8
10
0'
50'
100'
150'
200'
250'
Temps

Fig 3.

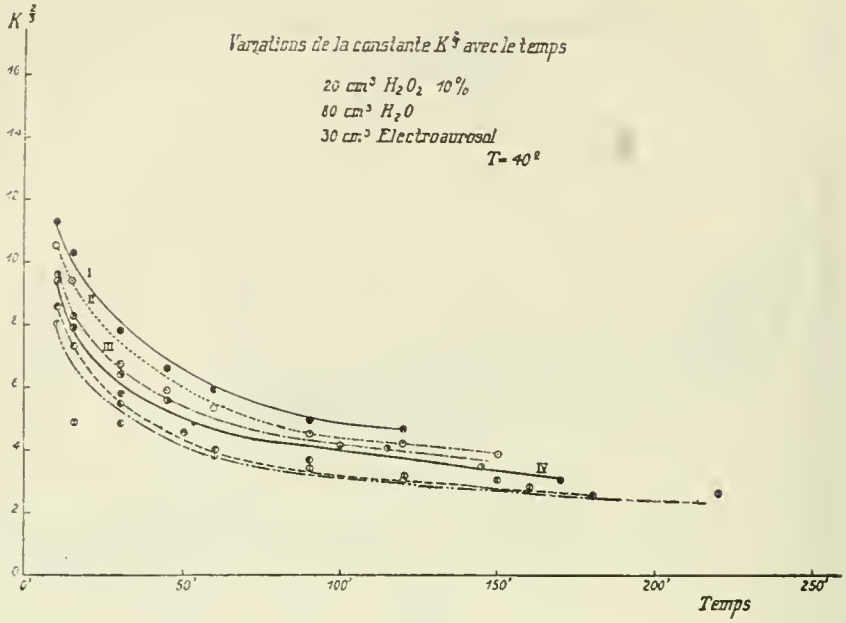

Variations de la constante $K^{\frac{1}{3}}$ avec le temps
20 cm³ H_2O_2 10 %
80 cm³ H_2O
30 cm³ Electroaurosol
T = 40°
$K^{\frac{1}{3}}$
Temps
0'
50'
100'
150'
200'
250'
I
II
III
IV

Fig. 4.

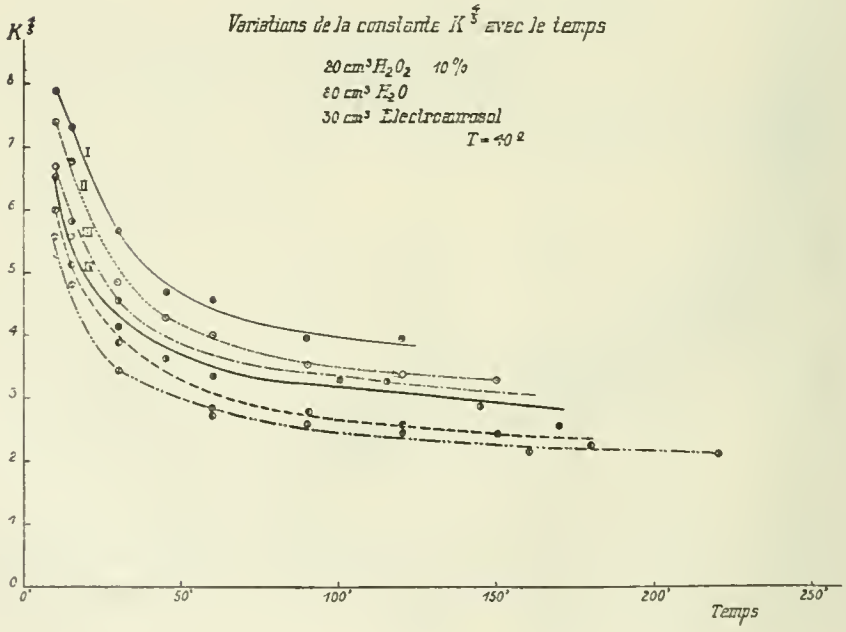

Variations de la constante $K^{\frac{1}{3}}$ avec le temps
20 cm³ H_2O_2 10 %
80 cm³ H_2O
30 cm³ Electroaurosol
T = 40°
$K^{\frac{1}{3}}$
Temps
0'
50'
100'
150'
200'
250'
I
II
III
IV

Fig. 5.

minées. (Nous présentons seulement une série des courbes ($K = f(t)$ des multiples expériences faites) : (fig. 2, 3, 4, et 5).

Les données numériques des constantes K et $K^{\frac{1}{n}}$ nous amènent à considérer que les réactions de ce genre n'appartiennent pas aux réactions monomoléculaires ni aux exponentielles, ce qui nous permet d'affirmer que la concentration de l'eau oxygénée n'est pas l'unique concentration qui change pendant le cours de la décomposition, mais aussi et simultanément celle du catalyseur ou son énergie, en admettant que l'électrocolloïde se transforme à mesure que la réaction se développe.

Dans les divers systèmes étudiés nous n'avons pas constaté la formation de précipités métalliques (coagulation observée par divers investigateurs), seulement nous avons observé que les liquides perdent ou changent leur couleur propre et leur aspect physique (Electroplatinosol, Electroaurosol, Argent colloïdal chimique), et dans certains cas, la variation de couleur se produit pendant les divers passages, c'est-à-dire, dans les essais successifs de la catalyse.

4° Différences des constantes (dans des temps égaux)

Partant des idées que nous avons exposées dans les considérations théoriques relatives aux mesures de l'activité relative des catalyseurs, nous avons déduit les conclusions suivantes avec les données des calculs des différences de constantes de vitesse de réaction :

$$1^{re}\text{ série} \begin{cases} K_I - K_{II} = \dfrac{1}{t} \log \dfrac{a - x_{II}}{a - x_I} \\ K_{II} - K_{III} = \dfrac{1}{t} \log \dfrac{a - x_{III}}{a - x_{II}} \end{cases}$$

$$2^{e}\text{ série} \begin{cases} K_I - K_{II} = \dfrac{2}{t} (\sqrt{a - x_{II}} - \sqrt{a - x_I}) \\ K_{II} - K_{III} = \dfrac{2}{t} (\sqrt{a - x_{III}} - \sqrt{a - x_{II}}), \text{ etc.} \end{cases}$$

a) On trouve un accord presque parfait entre les différences des constantes que nous avons calculées avec les données expérimentales et avec les valeurs des constantes.

b) Les différences des constantes (1re et 2e séries) du premier essai au second avec une même quantité d'électrocolloïde sont en général grandes, tandis que les autres sont plus petites ; ces

résultats nous permettent de confirmer et d'évaluer la perte d'énergie des catalyseurs avec des valeurs qui sont d'accord avec les courbes des systèmes étudiés.

Dans certains essais successifs on constate que les différences des constantes ne diminuent pas suivant la ligne générale mais on peut démontrer que cette anomalie dépend de la reconstitution des systèmes quand nous faisions l'étude cinétique, parce que dans tous les cas nous n'ajoutions pas la même quantité d'électrocolloïde frais.

5° Produits des constantes par le temps et leurs rapports

Avec les courbes représentatives des phénomènes de catalyse nous avons calculé le temps nécessaire pour transformer une même quantité d'eau oxygénée dans les diverses séries d'expériences successives avec une quantité égale d'électrocolloïde. Simultanément, nous avons cherché dans les courbes respectives des variations des constantes en fonction du temps, les valeurs qui correspondent à chaque temps et avec ces deux quantités nous avons calculé les produits (Kt) qui suivant les idées exposées antérieurement doivent être égaux, si l'énergie du catalyseur se maintient constante pendant toute la durée du processus. Mais, s'ils sont différents leur relation nous permettra de calculer la perte d'activité relative des catalyseurs.

Les résultats nous confirment que l'activité des catalyseurs diminue pendant l'évolution des systèmes (eau oxygénée et électrocolloïdes) et que cette diminution peut être mesurée d'une façon relative par :

1° Les différences de constantes ($K_1 - K_2$), ($K_2 - K_3$), ($K_3 - K_4$), etc. de vitesse, de réaction, des deux ou plusieurs réactions prises successivement (temps égaux d'évolution) ;

2° Les produits des constantes par les temps ($K_1 t_1$) ($K_2 t_2$), ($K_3 t_3$), etc. (quantités égales de transformation) ;

3° Les rapports du premier produit des constantes appartenant à la réaction basique avec les autres produits (essais successifs).

6° L'allure des courbes des variations des constantes en fonction du temps nous a suggéré que ces variations peuvent dépendre d'une fonction logarithmique, en conséquence nous avons tenté de cal-

culer les constantes qui les lient, en appliquant la suivante expression

$$B = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{K_1}{K_2}.$$

Les résultats que nous avons trouvé, nous permettent de confirmer cette déduction dans quelques cas.

III

Les variations des constantes de vitesse de réaction en fonction du temps peuvent dépendre :

1° De la forte diminution de la concentration de l'eau oxygénée au commencement de la réaction et par conséquent la relation de la masse active de celle-ci avec la valeur énergétique du catalyseur diminue progressivement et produit un changement complet dans la composition originale du système ;

2° De la formation des combinaisons d'adsorption de l'eau oxygéné eoude l'oxygène dégagé avec les particules ultramicroscopiques qui peuvent produire des altérations sur la composition intime du système original ou production de phénomènes pouvant modifier essentiellement les conditions physico-chimiques des réactions monomoléculaires ;

a) Ce serait un cas opposé à celui trouvé par Brédig-Muller von Berneck (augmentation de la constante de vitesse, quand la concentration de H_2O_2 est faible) ; on pourrait supposer que la composition de la partie adsorbée varie continuellement pendant le parcours de la réaction en aboutissant à un état d'équilibre d'adsorption finale qui donnera lieu à une diminution des particules ultra-microscopiques et de son mouvement brownien.

Cette diminution produira alors les variations que nous avons observées quand nous avons calculé les valeurs de K.

b) On peut également admettre que ces variations de la composition de la partie adsorbée donne lieu à des changements de la tension superficielle de chaque particule et comme la concentration de H_2O_2 diminue progressivment par l'action catalytique, sa tension superficielle doit changer au même temps et alors, ces variations d'ensemble produiront des modifications dans la composition physico-chimique originale du système qui ne permettront pas de définir ces systèmes par la formule des réactions monomoléculaires.

Au début les variations doivent être fortes comme on peut le

confirmer par l'ascension brusque des courbes de vitesse et après cette période initiale on passe par un état de moindre activité et finalement par la période dont l'activité est fortement réduite.

Tout cela dépend de la concentration de l'électrocolloïde.

3° Si nous admettons que la constitution chimique des micelles des électrocolloïdes correspondent à un *acide complexe* colloïdal (Pennycnick l'a démontré par le platine colloïdal) on peut considérer que les particules ultramicroscopiques, au début de la réaction ont la composition complexe acide avec un degré d'oxydation d'ordre inférieur mais par l'oxygène dégagé par la réaction se transforment en autres complexes d'un degré d'oxydation plus avancé et d'accord avec ce phénomène de transformation chimique (avec changement de sa tension superficielle) l'activité du catalyseur doit diminuer pour aboutir à un état d'activité très réduite.

Ces considérations peuvent satisfaire aux données expérimentales que nous avons trouvées relatives aux variations de constantes de vitesse en fonction du temps.

On pourrait supposer en même temps qu'il y a des phénomènes alternés d'oxydation et de réduction (Haber), mais cette supposition nous conduit à une durée totale de l'activité du catalyseur, ce qui n'est pas d'accord avec nos expériences.

Le passage à un degré d'oxydation plus élevé des complexes acides (micelles) peut favoriser la transformation des particules ultramicroscopiques (avec un certain degré de dispersion) en autres d'un degré de dispersion plus grand (moléculaires), c'est-à-dire passage à l'état de dissolution vraie.

Cette idée est d'accord avec les théories qui admettent que l'activité des catalyseurs dépend du nombre des particules et de son mouvement brownien, parce que, avec le passage à l'état de dissolution vraie, ces deux facteurs peuvent diminuer jusqu'à l'annulation.

Les mêmes phénomènes de transformation chimique peuvent être considérés comme la cause ou le facteur principal des phénomènes d'intoxication des retardateurs, des impuretés, etc. ; acceptés par certains investigateurs pour démontrer l'anulation ou la diminution d'activité des colloïdes.

IV

Pour pouvoir préciser physico-chimiquement l'intervention de l'énergie ou activité des électrocolloïdes ou de leur transformation dans un processus chimique, il conviendrait :

1° D'effectuer les essais de décomposition de l'eau oxygénée en déterminant les courbes d'absorption dans les diverses régions du spectre, mais en construisant simultanément ces courbes avec les solutions aqueuses de différentes concentrations de l'eau oxygénée et également du catalyseur utilisé pour pouvoir de suite les comparer et vérifier si les mêmes courbes peuvent se considérer comme additives (DAMIANOVICH-WILLIAMS) ;

2° De vérifier si ce que disent différents investigateurs de ce que l'oxygène dégagé est en partie absorbé par les micelles et que sa concentration est sensiblement constante à partir d'un moment déterminé de la réaction, pour cela il serait nécessaire d'effectuer des études d'équilibre physico-chimique des résidus métalliques (obtenus par évaporation du milieu ou par coagulation spontanée) dans le but de vérifier si les gaz sont adsorbés ou si ils forment des combinaisons ordinaires avec le métal dispersé.

3° Si en réalité le changement de la couleur d'un colloïde métallique est lié au pouvoir catalytique et à la fois au nombre de micelles par des groupements successifs des particules colloïdales (augmentation de la grandeur micellaire et diminution de son activité) une étude détaillée au moyen des spectres d'absorption ou pour des mesures photométriques d'absorption, ou mieux par des déterminations röngenspectrographiques, nous amèneront à vérifier ces points de vue ;

4° Par ultramicroscopie les particules colloïdes ne se présentent pas sous leur forme vraie, mais bien comme des surfaces diffractantes ; une étude de celles-ci à l'aide des rayons X nous permettra de déterminer la grandeur des particules élémentaires.

Ce procédé nous serait de grande d'utilité, si nous l'appliquions à l'étude de la transformation de l'eau oxygénée en présence d'un colloïde, car il nous indiquerait si les micelles se groupent ou se transforment pendant le processus de la décomposition du produit fondamental du système.

Mais aussi, considérons plus acceptable de suivre en même temps, les variations de composition chimique des micelles par différentes méthodes.

UEBER DIE EINFACHSTEN CHEMISCHEN REAKTIONEN

VON

M. POLANYI (Berlin)

RÉSUMÉ. — On montre, sur une série d'exemples, que les réactions des atomes des métaux alcalins avec les halogènés, ainsi qu'avec les halogénures volatils et d'autres composés halogènés, s'effectuent avec la plus grande vitesse imaginable, notamment à chaque rencontre.

Les atomes libres, ceux de Na et de Cl par exemple, réagissent les uns sur les autres, en milieu gazeux beaucoup plus lentement (10.000 fois au moins).

La luminescence connue de la vapeur de sodium dans les réactions avec les halogènes prend naissance lorsque les molécules Na_2 réagissent sur les atomes des halogènes et le NaCl formé excite par chocs à l'émission l'atome de Na qui n'a pas pris part à la réaction.

Für eine Untersuchung des Mechanismus chemischer Reaktionen ist es am besten, von Gasreaktionen auszugehen. Sobald sich nämlich die Reaktion an der Wand oder in Lösungen abspielt, sind die Verhältnisse unübersichtlich und der theoretischen Erörterung weniger zugänglich.

Leider ist auch bei Gasreaktionen der Mechanismus der Umsetzung meistens kein einfacher, was sich darin aüssert, dass die Moleküle, auch wenn sie unter Abnahme der potentiellen Energie, also exotherm miteinander reagieren könnten, nur sehr träge aufeinander wirken. Die meisten Stösse verlaufen, ohne eine Umsetzung zur Folge zu haben. Nur ein geringer Bruchteil, der in Form einer

Exponentialfunktion der Temperature $e^{-\frac{q}{RT}}$ angeschrieben werden kann, führt zur Umsetzung. Die Grösse die in dieser Funktion vorkommt, ist die Aktivierungswärme und man nimmt an, dass die Bedeutung der Funktion darin gelegen ist, dass nur jener Teil der Moleküle reaktionsfähig ist, die beim Zusammenstoss zufällig die den mittleren Wert wesentlich übersteigende Energie q (oder eine grössere Energie) enthalten.

Der Energiegehalt q dient wahrscheinlich zur Auflockerung des Molekülverbandes, wodurch das Reaktionsvermögen herbeigeführt wird. Es ist also anzunehmen, dass, wenn man statt wie gewöhnlich, molekulare Gase aufeinander wirken zu lassen, freie Atome reagieren liesse, diese ohne Aktivierungswärme in Reaktion treten würden und dann jeder Stoss zur Umsetzung führen würde, falls nur die Reaktion exotherm ist.

Um diese Vermutung (die schon vor längerer Zeit gelegentlich der Diskussion der BrH-Bildung von Herzfeld und dem Verfasser ausgesprochen wurde) zu prüfen, wurde die Reaktionsgeschwindigkeit der Alkalimetalle mit Halogenen (Chlor, Brom, Jod ClCN) und flüchtigen Halogensalzen ($HgCl_2$ $HgBr_2$ usw) geprüft. Da die Reaktionsgeschwindigkeiten bei diesen Umsetzungen unserer Vermutung gemäss ausserordentlich gross sein müssen, wurde eine Methode ausgearbeitet, mit Hilfe deren die Geschwindigkeit auch solcher Reaktionen, die bei jedem Zusammenstoss vor sich gehen, gemessen werden kann.

Die Methode bestand darin, dass z. B. Natriumdampf und Chlor an den beiden Enden eines etwa 1 m langen und 3 cm breiten Rohres bei sehr vermindertem Druck (etwa 1/100 mm) eingelassen wurde. Die beiden hochverdünnten Reaktionspartner treffen sich dann etwa in der Mitte des Rohres und reagieren dort ab, wobei sich die Reaktionszone mit einem Chlornatriumniederschlag belegt. Die so hergestellte « Flamme » von Natrium und Chlor bildet einen stationären Zustand, in dem sich der Partialdruck von Natrium und von Chlor für jeden Querschnitt berechnen lässt: Ausserhalb der Reaktionszone fällt nämlich der Druck von beiden Seiten geradlinig ab (Fig. 1) Die Neigung der Geraden, die hier die Druckverteilung angeben, ist aus der durchströmenden Menge berechenbar. Innerhalb der Reaktionszone gilt dagegen für jeden Querschnitt, dass die Krümmung der Druckkurve proportional ist dem im betreffenden Querschnitt pro Sekunde erfolgten chemischen Umsatz. Daher berechnet sich der Verlauf des Druckes in diesem Bereiche durch

doppelte Integration der Kurve, die die Verteilung des Niederschlages in der Reaktionszone angibt.

Die Methode zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit besteht demnach darin, dass man die Verteilung des Niederschlages längs der Reaktionszone bestimmt, und hieraus, sowie aus der durchströmenden Menge der Reaktionspartner, die Verteilung der Partialdrucke von Natrium und von Chlor in der stationär brennenden Flamme berechnet, sodann die in den einzelnen Rohrquerschnitten pro Sekunde umgesetzten Mengen mit dem im gleichen Rohrschnitt herrschenden Natrium-und Chlor-Drucken vergleicht.

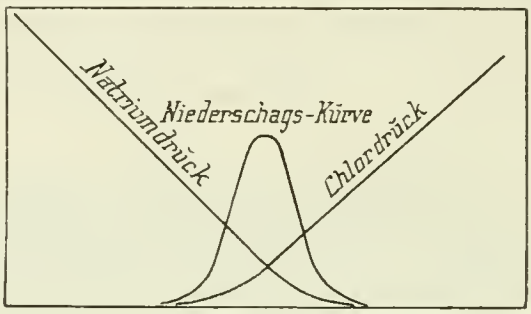


Fig. 1.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, die sich aus unseren Versuchen auf diese Weise ergaben, waren (auf 1 $\frac{\text{Mol}}{\text{ccm}}$ bezogen) von der Grössenordnung 10^{15}, also in der Tat so gross wie sie bei einer Reaktion sein müssen, bei der jeder Stoss der Reaktionspartner zur Umsetzung führt.

Ueber den Mechanismus der Umsetzungen, die sich hier abspielen, ist von vornherein Folgendes zu erwarten: Da die Verdünnung so gross ist, dass Dreierstösse nur verschwindend selten vorkommen, kann die gewöhnliche Schreibweise des chemischen Prozesses z. B.

$$2Na + Cl_2 = 2NaCl$$

für den Mechanismus des Elementarprozesses nicht gelten. Vielmehr muss zuerst eine Reaktion zwischen einem Natriumatom und einem Chlormolekül eintreten und erst in einer zweiten Reaktion ein zweites Natriumatom auf das Produkt einwirken. Den wirklichen Verlauf erkennt man am Beispiel der Reaktion von Natrium und Chlor, wenn man sie in Anwesenheit von etwas Wasserstoff vor sich gehen lässt: Es entsteht dabei stets Chlorwasserstoff. Das

weist darauf hin, dass bei dem ersten Zusammentreffen von Natriumatomen mit Chlormolekülen die Reaktion

$$Na + Cl_2 = NaCl + Cl$$

vor sich geht ; denn nur durch freie Chloratome kann der Wasserstoff unter den hier obwaltenden Bedingungen in Chlorwasserstoff umgesetzt werden.

Auch ein zweites Experiment führt auf denselben Weg : Wenn man Natriumdampf durch ein engeres Rohr in ein weiteres einführt in dem sich ClCN im Ueberschuss befindet, so entsteht bei der Reaktion fast ausschliesslich Chlornatrium. Die primäre Reaktion ist also hier

$$Na + ClCN = NaCl + CN.$$

Eine weitere Reaktion von CN mit Na-Dampf tritt nicht mehr ein, weil das Natrium durch die primäre Reaktion vollständig verzehrt wird.

In analoger Weise ist anzunehmen, dass bei den Reaktionen von Natrium mit Brom und Jod die Primärreaktionen sind

$$Na + Br_2 = NaBr + Br$$
$$Na + J_2 = NaJ + J$$

und ferner auch bei den Reaktionen von $HgCl_2$ $HgBr_2$ mit Natrium als Primärreaktionen

$$Na + HgCl_2 = HgCl + NaCl$$
$$Na + HgBr_2 = HgBr + NaBr$$

eintreten.

Nun erhebt sich die weitere Frage, auf welche Weise die bei der Primärreaktion abgespaltenen Atome bezw. Radikale mit dem Natriumdampf reagieren.

Am nächsten läge wohl die Annahme, dass dies bei Cl, Br, J, CN nach dem Schema

$$Na + Cl = NaCl, \quad Na + Br = NaBr \text{ usw.}$$

vor sich geht. Bei den Radilkalen HgCl, HgBr dagegen nach dem Schema

$$Na + HgCl = NaCl + Hg, \quad Na + HgBr = NaBr + Hg$$

Für den letzteren Fall, wo es sich (ähnlich wie in den Primärreaktionen) um doppelte Umsetzungen handelt, ist dies auch auf keine Weise bedenklich und die Untersuchung hat auch ergeben, dass die

Sekundärreaktion tatsächlich auf diese Weise vor sich geht. Dagegen ist es theoretisch durchaus unwahrscheinlich, dass eine Vereinigung von Atomen oder auch von einem Atom mit einem Radikal im Gasraume glatt vor sich geht, und es war daher von Bedeutung, dieser Frage nachzugehen.

Eine wesentliche Stütze für die Aufklärung der Sekundärreaktion bietet das Auftreten einer Chemilumineszenz, die bei allen untersuchten Reaktionen vorhanden war [1]. Das ganze Rohr war im Gebiet der Reaktionszone vom Licht der D-Linie erfüllt und die Intensität dieses Lichtes war gross genug, um gemessen und mit dem chemischen Umsatz jeweils verglichen zu werden. Es ergab sich dabei in besonderen Fällen eine so grosse Lichtausbeute, dass mindestens 30 % der elementaren Umsetzungen je 1 Lichtquant emittieren mussten. Aus dieser grossen Lichtausbeute ist zu schliessen, dass die Leuchtreaktion nicht auf einer Kombination mehrerer chemischer Elementarprozesse beruht, (welche bei der hier herrschenden Verdünnung nicht mit genügender Häufigkeit vorkommen könnten), sondern von einem einfachen chemischen Elementarprozess herrührt.

Nun kann die Primärreaktion, welche in einer Aufspaltung von Halogenmolekülen nach dem Schema

$$Na + Cl_2 = NaCl + Cl, \qquad Na + Br_2 = NaBr + Br$$

usw. besteht, zu einer Anregung der D-Linie nicht führen, weil bei diesen Reaktionen nur Energien von etwa 35 k-cal freiwerden und es nach der Quantentheorie nicht möglich ist, dass ein Elementarprozess mit weniger als 48,3 k-cal. Wärmetönung die D-Linie anregt. Es muss also die Sekundärreaktion sein, welche zur Anregung der Chemilumineszenz führt, und wir haben damit in der Beobachtung des Lichtes eine Möglichkeit, die Natur dieser Reaktion näher zu erkennen.

Es bestätigt sich dabei in der Tat, dass die sekundäre Umsetzung welche zwischen den freien Halogenatomen und dem Natriumdampf vor sich geht, keineswegs ein Zusammentreten freier Natriumatome und freier Chloratome zu Natriumchloridmolekülen ist.

Man ersieht dies daraus, dass die Lichterscheinung durch Erhitzen desjenigen Rohrteiles von der die Lumineszenz ausgeht, weitgehend abgeschwächt werden kann. Diese Abschwächung tritt in gleichem Masse ein, gleichgültig, ob man Chlor, Brom, J_2 oder ClCN

[1] Es ist dies jene Lumineszenz, die unter anderen Bedingungen zuerst von Haber u. Zisch *Z. Physik*, **9**, 302 (1922), beobachtet worden ist.

verwendet, und lässt sich wohl nur so erklären, dass die sekundäre Umsetzung, sofern sie im Gasraum abläuft, nicht mit atomarem sondern mit molekularem Natriumdampf vor sich geht, also nach dem Schema

$$Cl + Na_2 = NaCl + Na\ ; \qquad Br + Na_2 = NaBr + Na \text{ usw.}$$

Die Abschwächung des Lichtes durch Ueberhitzen beruht dann darauf, dass die Na_2-Moleküle durch die Temperaturerhöhung dissoziieren und somit die Reaktionsmöglichkeit für die freien Halogenatome im Gasraum abnimmt. Es ist anzunehmen, dass dabei eine Wandreaktion, die der Gasreaktion parallel läuft, an Umfang entsprechend zunimmt.

Diese Anschauung wird unter anderem auch dadurch bestätigt, dass die Abnahme der Lichtstärke der Lumineszenz infolge Ueberhitzung der Reaktionszone durchaus entsprechend einer Dissoziationskurve erfolgt, nämlich gemäss einer Exponentialfunktion der Temperatur $e^{-\frac{Q}{RT}}$ worin Q etwa 18 k-cal. beträgt, was einen durchaus plausiblen Wert für die Dissoziationswärme von Na_2 darstellt.

Eine wertvolle Stütze für diese Auffassung bietet der Umstand, dass die Ueberhitzung der Leuchtzone bei jenen Reaktionen, wo die sekundäre Reaktion ebenso wie die Primärreaktion die Form einen doppelten Umsetzung hat, keinerlei Einfluss auf die Lichtstärke ausübt. Es bleibt die Ueberhitzung z. B. bei den Reaktionen von Natrium und $HgCl_2$ oder $HgBr_2$ ohne jeden Einfluss auf die Lichtstärke.

Man ist also berechtigt, die Bevorzugung der Na_2-Moleküle bei der Sekundärreaktion der Flammen von Chlor, Brom und Jod ClCN darauf zurückzuführen, dass bei diesen Reaktionen die Natriumatome mit den Produkten der Primärreaktionen nur in Form einer direkten Vereinigung abreagieren können, eine solche Vereinigungsreaktion aber nur mit verhältnismässig kleiner Geschwindigkeit vor sich geht. Die Bevorzugung der Natriummoleküle vor den Natriumatomen in der Sekundarreaktion fällt dementsprechend weg, sobald die Sekundärreaktion ebenfalls als doppelte Umsetzung vor sich gehen kann, wie es im Falle von $HgCl_2$ und $HgBr_2$ nach dem Schema

$$Na + HgCl = NaCl + Hg\ ; \qquad Na + HgBr = NaBr + Hg$$

der Fall ist.

Wir können unsere Ergebnisse dahin zusammenfassen, dass am Beispiel der Reaktion von Natriumdampf mit verschiedenen Halogenen und Halogeniden nachgewiesen worden ist, dass freie Atome mit einem Molekül in Form einer doppelten Umsetzung bei jedem Molekülzusammenstoss abreagieren, falls nur die Reaktion exotherm ist. Dagegen vereinigen sich freie Atome und auch ein Atom mit einem Radikal wie CN nur mit viel (mindestens 10000 mal) kleinerer Geschwindigkeit zu einem Molekül.

Die vorliegende Notiz bildet einen Ausschnitt aus einer Reihe bei der Zeitsch. f. Phys. Chemie im Drucke befindlicher Arbeiten die in Mitarbeit mit den Herren H. Beutler, St.von Bogdandy G. Schay, von Hartel entstanden sind.

Aus dem Kaiser Wilhem Institut für physikalische Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

MOLEKÜLBAU UND REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT

I. — ÜBER DEN EINFLUSS DES BAUES DER MOLEKÜLE DES LÖSUNGSMITTELS AUF DIE GESCHWINDIGKEIT EINER REAKTION IM HOMOGENEN SYSTEM

VON

H. G. GRIMM und H. RUF (Würzburg)

RÉSUMÉ. — 1. La constante de vitesse k de la réaction

$$N(C_2H_5)_3 + C_2H_5I = N(C_2H_5)_4I$$

est mesurée à des températures différentes.

a) dans C_6H_{12}

b) dans C_6H_5X ; X = H, F, Cl, Br, I, CN, NO_2, CH_3.

c) dans des mélanges de C_6H_{12} et C_6H_5X.

2. Il résulte pour les solvants C_6H_5X (X = H, F, Cl, Br, I, CN, NO_2) que les valeurs de k augmentent de H jusqu'à CN, tandis que les chaleurs d'activité E sont presque égales. La variation des constantes de vitesse k doit donc se ramener à la variation des « constantes d'action » α.

3. L'influence de la grandeur des moléeules du solvant sur l'augmentation des constantes d'action est partiellement masquée par l'influence de la viscosité. En mélangeant des solvants on peut réduire beaucoup l'influence de la viscosité et montrer nettement l'influence de la grandeur des molécules.

4. Dans les mélanges de C_6H_{12} avec C_6HX_5 (X = F, Cl, Br, I la constante de vitesse k augmente proportionnellement à la réfraction molaire de C_6H_5X.

---

1. Einleitung. — Berthelot und Péan de St. Gilles (1) waren im Jahre 1862 die ersten Forscher, welche den grossen Einfluss des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit einer homogenen Reaktion erkannt und messend verfolgt haben. Vom Jahre 1887 ab hat dann Menschutkin (2) in einer Reihe von Arbeiten festgestellt, dass ein gewisser Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der chemischen Konstitution des Lösungsmittels, in dem sich die Reaktion abspielt, besteht. Er fand z. B., dass die Geschwindigkeitskonstante k der bimolekularen Reaktion

$$N(C_2H_5)_3 + C_2H_5J \rightleftarrows N(C_2H_5)_4J$$

bezogen auf Hexan als Lösungsmittel = 1 in C_6H_6 38,2, in C_6H_5Cl 128, in C_6H_5Br 150, in C_2H_5OH 203 und in $C_6H_5CH_2OH$ 742 beträgt, also sehr stark mit der Konstitution des Lösungsmittels variiert. Die mit 23 Lösungsmitteln gemachten Erfahrungen fasste Menschutkin in mehrere Regeln zusammen, die jedoch nur für eine bestimmte Reaktion Geltung beanspruchen. Das gleiche tat später Carrara (3) für eine ähnliche Reaktion.

In zahlreichen Arbeiten ist sodann versucht worden, den Einfluss des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit mit den physikalischen Eigenschaften des Lösungsmittels (4), so mit der Dielektrizitätskonstanten, der inneren Reibung, sowie mit der Löslichkeit der Reaktionsteilnehmer in Beziehung zu setzen, ohne dass sich ein wirklich allgemein gültiger Zusammenhang ergab.

Von Interesse ist noch, dass Scheibe (5) bei der Messung der Ultraviolettabsorption des C_2H_5J in verschiedenen Lösungsmitteln feststellte, dass ein deutlicher Parallelismus zwischen der Verschiebung des Absorptionsmaximums und der entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten besteht. Schliesslich fanden Norrish und Smith (6) bei dem Versuch, aus der Aktivierungswärme und der theoretisch ermittelten Zahl der Zusammenstösse für Reaktionen in Lösungen die k-Werte zu berechnen, dass die Übereinstimmung

(1) Berthelot et Péan de Saint-Gilles, *Recherches sur les affinités*, 1862.

(2) N. Menschutkin, *Z. phys. Chemie*, **1**, 611, (1887) ; **6**, 41 (1890) ; **34**, 157, 1900 ; *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.*, 402 (1890).

(3) G. Carrara, *Gazz. chim. ital.*, **24**, 1, 180 ; II, 504 (1894).

(4) W. Wislicenus, A. Hantzsch, J.-H. Van't Hoff, O. Dimroth, P. Walden, H. von Halban, J.-A. Hawkins, H. Meerwein u. a. Literaturzusammenstellung bei P. Walden, *Elektrochemie nichtwässeriger Lösungsmittel*, Leipzig, 1924, S. 399 ff.

(5) G. Scheibe, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **60**, 1415 (1927).

(6) R. G. W. Norrish und F. F. P. Smith, *J. Chem. Soc.*, 129 (1928).

zwischen Theorie und Erfahrung umso schlechter ist, je « polarer » das Lösungsmittel, d. h. je grösser seine Dielektrizitätskonstante ist. Sie suchen diese Tatsache mit der Annahme zu erklären, dass polare Lösungsmittelmoleküle relativ feste Komplexe mit den Reaktionsteilnehmern bilden und beim Zusammenstoss als Energieacceptoren wirken können.

In der vorliegenden Arbeit wurde nun versucht, die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion mit unseren Kenntnissen über den *Bau der Moleküle* des Lösungsmittels in Verbindung zu bringen. Zu diesem Behuf wurde :

1) versucht, mit Hilfe der bekannten Gleichung von ARRHENIUS

$$k = \varkappa \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \qquad (1)$$

worin $\varkappa$ die « Aktionskonstante » [1], E die Aktivierungswärme, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur bedeuten, den Einfluss des Lösungsmittels auf k zu zerlegen in den Einfluss von $\varkappa$ und E.

2) wurden solche Lösungsmittel gewählt, bei denen man über den Gang der Molekülgrössen und über die Symmetrieverhältnisse etwas aussagen konnte.

2. Die ausgeführten Messungen. — Untersucht wurde die Geschwindigkeit der schon erwähnten bimolekularen Reaktion :

$$N(C_2H_5)_3 + C_2H_5J \rightleftharpoons N(C_2H_5)_4J.$$

a) in C_6H_{12} ;

b) in Lösungsmitteln der Formel C_6H_5X, wobei X = H, F, Cl, Br, J, CN, NO_2, CH_3 ;

c) in Lösungsmittelgemischen von C_6H_{12} mit C_6H_5X, wobei X = F, Cl, Br, J. Die bei den Messungen geübte Arbeitsweise ist der schon von MENSCHUTKIN angewandten analog [2].

Die erhaltenen Resultate sind in Tab. I aufgeführt. In den ersten fünf Spalten stehen die bei den angegebenen Temperaturen erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k, in der 6. und 7. Spalte die mit (1) berechneten Werte von E und $\varkappa$. Die Fehlergrenze beträgt etwa : bei k 1 bis 10 %, bei E 2 bis 8 %, bei $\varkappa$ bis zu einigen 100 %. Spalte 8 enthält einige mit einem *mittleren* E-Wert berechnete $\varkappa$–Werte.

[1] W. HÜCKEL, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **61**, 1517 (1928).

[2] Einzelheiten werden in der Würzburger Dissertation von H. RUF mitgeteilt werden.

Tabelle I

Lösungsmittel	k bei 57° C	k bei 70° C	k bei 100° C	k bei 120° C	k bei 152,2° C	Aktivierungswärme E (k-cal)	$\alpha \cdot 10^{-4}$	$\alpha \cdot 10^{-4}$ für E = 12,0
$C_6H_5NO_2$	—	0,188	0,829	1,753	—	11,7 ± 1,1	576	871
C_6H_5CN	0,0785	0,1635	0,673	1,449	—	11,5 ± 0,6	985	703
C_6H_5J	0,0208	—	0,1585	—	1,225	11,9 ± 0,4	164	182
C_6H_5Br	0,0114	—	0,0955	—	0,7927	12,4 ± 0,3	188	109
C_6H_5Cl	0,0092	—	0,0827	—	0,540	11,9 ± 0,4	74	85
C_6H_5F	0,0068	—	0,0546	0,1232	—	11,7 ± 0,1	39	63
C_6H_6	—	0,0057	0,0238	0,0517	—	11,7 ± 0,7	17	26
$C_6H_5CH_3$	—	0,0037	0,0152	0,0414	—	13,2 ± 1,0	89	
C_6H_{12}	—	0,00009	0,0006	0,0022	—	17,2 ± 1,2	786	

Der Inhalt von Tab. I wurde in Fig. 1 durch Auftragung der E-Werte gegen 1 /T veranschaulicht. Aus Tab. I und Fig. 1 ist zu entnehmen :

a) Dass die Beziehung (1) von Arrhenius bei den untersuchten Systemen in einem Temperaturbereich bis zu ca. 100° gut erfüllt ist.

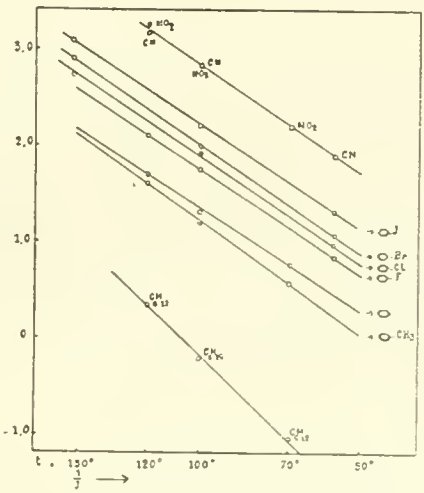


Fig. 1[1].

b) Dass bei den C_6H_5X — Verbindungen, in denen X = H, F, Cl, Br, J, CN, NO_2 die Aktivierungswärmen innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen praktisch gleich sind, der Gang der *k*-Werte also in der Hauptsache auf den der α-Werte (Spalte 8) zurückzuführen ist.

c) Die *k*-und α-Werte zeigen den Gang

$$H < F < Cl < Br < J < CN < NO_2.$$

Da bekannt ist, dass die Molekülgrösse von C_6H_5F bis C_6H_5J steigt, muss somit offenbar die Molekülgrösse des Lösungsmittels bei der Reaktion eine Rolle spielen.

Es fiel jedoch auf, dass der unter *c*) genannte Gang der *k*-und α-Werte der Halogenbenzole nicht die charakteristische Abstufung zeigt, die fast sämtliche physikalischen Eigenschaften der

[1]) Anmerkung bei der Korrektur : Durch inzwischen ausgeführte Messungen konnten die Werte von $C_6H_5NO_2$ verbessert werden. Die neuen Werte sind in Tab. I aufgeführt, konnten aber in Fig. 1 nicht mehr berücksichtigt werden. Die Gerade für $C_6H_5NO_2$ muss parallel der Geraden für C_6H_5CN und etwas oberhalb derselben liegen.

Halogene und ihrer Verbindungen aufweisen, und die auf die entsprechende Abstufung der Halogenatom- bezw.-Ionengrössen zurückzuführen ist. Bezeichnet man mit φ den Zahlenwert einer Eigenschaft und mit dem Index das entsprechende Element oder eine seiner Verbindungen, so gilt nämlich [1] :

$$(2) \qquad \varphi_{Cl} - \varphi_F > \varphi_J - \varphi_{Br} > \varphi_{Br} - \varphi_{Cl}$$

eine Beziehung, die übrigens auch in anderen Gruppen des periodischen Systems besteht. Tab. 1 zeigt nun, dass $k_J - k_{Br}$ bezw. $\alpha_J - \alpha_{Br}$ viel zu gross ist, um (2) zu genügen.

Dieser Befund ist nun offenbar darauf zurückzuführen, dass auf α nicht nur die Molekülgrösse φ der Lösungsmittelmoleküle einwirkt, sondern auch noch andere Faktoren auf die Zahl günstiger Zusammenstösse Einfluss haben. Einer dieser Faktoren ist unzweifelhaft die innere Reibung η, die von C_6H_5F bis C_6H_5J zunimmt, und die mit steigenden Werten die Stosszahl und damit die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzen muss. Man kann daher in erster Näherung ansetzen

$$(3) \qquad \alpha = \text{konst.} \frac{f(\varphi)}{f(\eta)}.$$

Da nun feststeht, dass sowohl α wie φ und η von C_6H_5F zu C_6H_5J wachsen, muss man schliessen, dass der Einfluss von $f(\varphi)$ auf α durch den von $f(\eta)$ teilweise überdeckt wird.

Um den Einfluss der inneren Reibung nach Möglichkeit herabzusetzen, wurde daraufhin versucht, in Lösungsmittelgemischen von C_6H_{12} mit C_6H_5X zu arbeiten ; C_6H_{12} wurde gewählt, weil die Reaktion in diesem Medium besonders langsam verläuft und sein Einfluss auf die Geschwindigkeit in erster Näherung zu vernachlässigen ist.

Zunächst zeigt Fig. 2 die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Zusammensetzung des Gemisches [2]. Man sieht, dass C_6H_{12} die reaktionsbeschleunigende Wirkung von C_6H_5J ausserordentlich verlangsamt, eine Tatsache, die darauf deutet, dass die C_6H_5J-Moleküle von C_6H_{12}-Molekülen mehr oder weniger

[1] H. G. Grimm, *Z. phys. Chemie*, 98, 367 (1921) ; 122, 177 (1926) ; *Handbuch der Physik*, Bd. XXIV, Berlin, 1927, Kap. 6, S. 473, 558.

[2] Ähnliche Kurven finden sich bei A. v. Hemptinne und A. Bekaert, *Z. phys. Chemie*, 28, 224 (1899).

Ferner bei G. E. Muchin und Mitarbeitern, *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.*, 55, 211 (1923) ; *Journ. Chim. de l'Ukraine*, 1, 448 (1925) ; 2, 136, 430, 437, 443 (1926) ; *Chem. Centralblatt*, I, 193 (1925) ; I, 564, II, 2376 (1926) ; I, 145, 146 (1928).

solvatisiert werden, bezw. dass der « aktive Punkt » der Lösungsmittelmoleküle, das organisch gebundene J-Atom, *blockiert* wird.

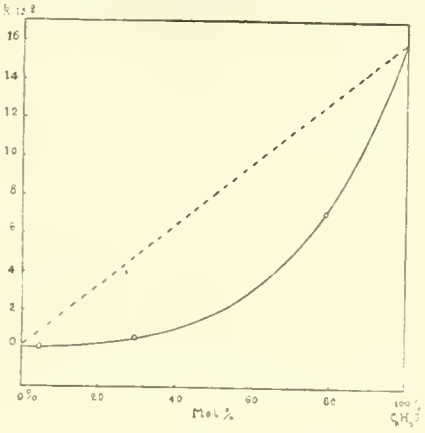


Fig 2.

Zur Ausschaltung des Einflusses der inneren Reibung wäre es zwar wünschenswert gewesen, möglichst kleine Konzentrationen zu verwenden, um eine möglichst weitgehende Umhüllung der gelösten C_6H_5X-Moleküle zu erreichen, andererseits war es aber nötig, so zu arbeiten, dass der Einfluss der C_6H_5X-Moleküle auf die Reaktionsgeschwindigkeit genügend messbar hervortrat, und der des C_6H_{12} dagegen zu vernachlässigen blieb. Da Fig. 2 zeigt, dass der verlangsamende Einfluss des C_6H_{12} bei Gemischen mit etwa 30 Mol % C_6H_5J noch sehr gross ist, diese Moleküle also noch weitgehend blockiert sein müssen, wurde diese Konzentration für den Vergleich der Halogenbenzole gewählt.

Tabelle II

Lösungsmittelgemisch	k [100° C] bei 29,2 Mol % C_6H_5X
Fluorbenzol + C_6H_{12}	0,00308
Chlorbenzol + C_6H_{12}	0,00420
Brombenzol + C_6H_{12}	0,00478
Jodbenzol + C_6H_{12}	0,00595

Die mit Gemischen von 29,2 Mol % C_6H_5X und 70,8 % C_6H_{12} bei 100° erhaltenen k-Werte sind in Tab. II angegeben und in Fig. 3

gegen die Periodenziffer der vier Halogene aufgetragen (1). Man erhält einen Kurvenzug II, der Ungleichung (2) schon besser entspricht als der der k-Werte in den reinen Lösungsmitteln, I. Da nun (2) der Abstufung der Moleküldurchmesser ϱ entspricht, der

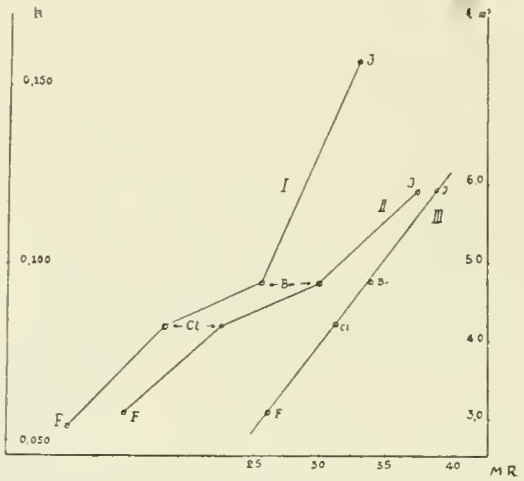


Fig. 3.

Gang der k-Werte aber von einer noch unbekannten Funktion von ϱ bestimmt ist, wurde versucht, k mit einer Grösse in Beziehung zu setzen, die ebenfalls von einer Funktion von ϱ abhängt und bei entsprechender Auftragung einen Kurvenzug liefert, der II sehr ähnlich ist. Das ist die Molekularrefraktion M. R., die bekanntlich heute vielfach als Mass der Deformierbarkeit der Elektronenhüllen von Atomen und Molekülen benutzt wird (2). Kurve III zeigt nun, dass die in Lösungsmittelgemischen erhaltenen k-Werte den M. R.-Werten nahezu proportional wachsen. Man darf wohl daraus schliessen, dass die Geschwindigkeit der untersuchten Reaktion direkt mit der Deformierbarkeit der Halogenbenzolmoleküle bezw. der organisch gebundenen Halogenatome zusammenhängt.

3. **Der Einfluss der Molekülsymmetrie.** C_6H_5CN, $C_6H_5NO_2$. — Der in Tab. III durchgeführte Vergleich einiger physikalischer Eigenschaften des C_6H_5CN mit denen der Halogenbenzole zeigt, dass bei denjenigen Eigenschaften, bei denen das Dipolmoment

(1) Fig. 3 enthält in der Ordinate 2 Masstäbe für k. Der links angegebene gilt für Kurve I, der rechts angegebene für II und III.

(2) Vgl. etwa K. Fajans, *Naturwiss.*, **11**, 165 (1923).

Tabelle III

	Molvolumen	Molrefraktion	Zähigkeit $\eta \cdot 10^4$ bei 25° C	Siedepunkt	Dipolmoment $\mu \cdot 10^{18}$	$\alpha \cdot 10^{-5}$
C_6H_5F	93,5	26,00	54	85	—	63
C_6H_5Cl.....	102	31,14	76	132	1,5	85
C_6H_5Br.....	105	34,03	108	156	1,5	109
C_6H_5J.....	111,5	39,17	152	189	—	182
C_6H_5CN	102,5	31,56	124	191	3,85	703
$C_6H_5NO_2$....	102,2	32,4	183,4	211	3,9	871

der Moleküle eine untergeordnete Rolle spielt, so bei dem Molvolumen, der Molrefraktion, der Zähigkeit η, CN in der Nähe von Cl und Br steht, genau so, wie dies aus der anorganischen Chemie und aus den Isomorphieverhältnissen bekannt ist. Bei denjenigen Eigenschaften jedoch, bei denen das Dipolmoment sich stärker bemerkbar macht, so bei der Verdampfungswärme bezw. den damit annähernd proportionalen Siedepunkten beobachtet man, dass CN > J. Die in Tab. 3 hinzugefügten k-bezw. α-Werte zeigen nun, dass der asymmetrische Bau der CN-Gruppe sich offenbar in ganz besonderem Mass bei der Reaktionsgeschwindigkeit bemerkbar macht, dass hier also der Einfluss der Grösse des « aktiven Punktes » durch den Einfluss der Molekülsymmetrie stark überdeckt wird. Entsprechendes gilt für C_6H_5-NO_2.

MOLEKÜLBAU UND REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT

II. — ÜBER DEN EINFLUSS DES ATOMBAUES BEI DER KATALYSE DURCH SALZE (VORLÄUFIGE MITTEILUNG)

VON

H. G. GRIMM und E. SCHWAMBERGER (Würzburg)

RÉSUMÉ. — 1. La réaction

$$C_2H_5Cl \rightleftarrows C_2H_4 + HCl$$

est mesurée avec des sels comme catalysateurs.

2. Appliquant l'équation d'ARRHENIUS $h = A.e^{\frac{-E}{RT}}$ on trouve une relation entre la chaleur d'activité E, la constante A et la composition du sel. Aussi bien pour E que pour A on a :

$$MgCl_2 < CaCl_2 < SrCl_2 < BaCl_2$$
$$MgF_2 < CaF_2$$
$$YCl_3 < LaCl_3$$

In einem gewissen Zusammenhang mit der Fragestellung der vorangehenden Mitteilung wurde in der vorliegenden Arbeit die Frage geprüft, ob sich auch im heterogenen System ein Zusammenhang zwischen dem Bau der Atome eines Katalysators mit der Geschwindigkeit einer Reaktion nachweisen lässt. Zu diesem Zweck wurde eine Reihe von sorgfältig vorbereiteten *Salzen* als Katalysatoren verwandt, weil man bei dieser Stoffklasse relativ mehr über den Bau der sie aufbauenden Atome bezw. Ionen aussagen kann als bei jeder anderen Stoffklasse.

Als Reaktion wurde dabei zuerst die von SABATIER und MAILHE (1) beobachtete an Chloriden erfolgende HCl-Abspaltung aus C_2H_5Cl

$$C_2H_5Cl \rightarrow HCl + C_2H_4$$

näher untersucht. Nach Überwindung zahlreicher Schwierigkeiten wurde dabei so gearbeitet, dass das C_2H_5Cl in einem Porzellanrohr bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit und einer auf ca $\pm$ 1° konstant gehaltenen Temperatur über ein Salz geleitet wurde und dabei die Zeiten gemessen wurden, die zur Erzeugung einer bestimmten und jeweils gemessenen HCl-Menge, d. h. also zur Erzielung eines bestimmten gleichen Umsatzes, nötig waren ; Messungen der entwickelten C_2H_4-Menge wurden nur gelegentlich zur Kontrolle ausgeführt ; sie waren erheblich ungenauer als die HCl-Messungen. Bei dieser Art der Bestimmung der Zeiten gleichen Umsatzes ist vorausgesetzt, dass in erster Annäherung die Konzentration der Reaktionsteilnehmer in der Adsorptionsschicht am Katalysator temperaturunabhängig ist ; sollte sie sich in logarithmischer Weise mit der Temperatur ändern, so müssten die weiter unten mit (5) in *formaler* Weise für die Aktivierungswärmen berechneten Werte um die integralen Adsorptionswärmen der Reaktionsteilnehmer vermehrt werden, um die wahren Aktivierungwärmen zu berechnen (2).

Die Messungen wurden für jedes Katalysatorpräparat bei verschiedenen Temperaturen zwischen 250° und 350° ausgeführt. Der unter diesen Bedingungen stattfindende Totalumsatz lag meist unter 1 % der durchgeströmten Menge. Da die Zeiten z gleichen Umsatzes der Geschwindigkeitskonstante k umgekehrt proportional sind, kann man in der Gleichung von Arrhenius

$$\lg k = \frac{-E}{4{,}57\,T} + \lg A \tag{4}$$

k durch konst. $/z$ ersetzen und erhält :

$$\lg z = \frac{E}{4.57\,T} - \lg A + \lg \text{konst.}$$

Setzt man $\frac{\text{konst}}{A} = B$; $\frac{1}{B} = A' = \frac{A}{\text{konst.}}$, sofolgt :

$$\lg z = \frac{E}{4.57} \cdot \frac{1}{T} + \lg B = \frac{E}{4.57} \cdot \frac{1}{T} - \lg A'. \tag{5}$$

(1) *C. R.*, **141**, 238 (1925).

(2) Vgl. C.N. HINSHELWOLD, *Reaktionskinetik gasförmiger Systeme*. Leipzig, 1928, S. 165.

Ein Teil der ausgeführten Messungen ist in Fig. 1, in der die gemessenen z-Werte gegen die 1/T-Werte aufgetragen sind, enthalten. Man sieht zunächst, dass die Gleichung (5) bei den aufgeführten Salzen in dem untersuchten Temperaturbereich gut anwendbar ist. Da die Neigungswinkel der Geraden beim gleichen Salz praktisch gleich sind, zeigt die Figur weiter, dass die Aktivierungswärmen E durchaus reproduzierbar sind, dass aber die Werte für $-\log B = \log A'$ beim gleichen Salz, z. B. bei $CaCl_2$ von Präparat zu Präparat je nach der Vorbehandlung erheblich schwanken. Da $A' = A/\text{konst.}$ ein relatives Mass für die Aktivitätskonstante A des Katalysators darstellt, schwanken also die « Aktivitäten ».

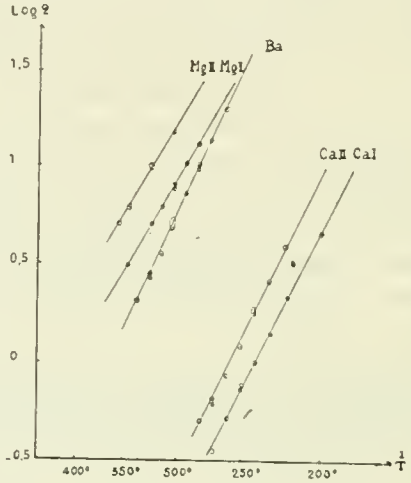


Fig 1.

Die aus den gemessenen z-und T-Werten mit Hilfe der Gleichung (5) berechneten Aktivierungswärmen E und die beobachteten Bereiche der A'-Werte sind in Tab. IV zusammengestellt. Die Tabelle lässt als bisheriges Untersuchungsergebnis erkennen, dass tatsächlich Beziehungen zwischen den E-und A'-Werten und der Zusammensetzung der Katalysatoren bestehen. Es gilt nämlich für die E-Werte :

$$MgF_2 < CaF_2$$
$$MgCl_2 < CaCl_2 < SrCl_2\ (^1) < BaCl_2$$
$$YCl_3\ (^2) < LaCl_3$$

(1) Der Unterschied zwischen $SrCl_2$ und $BaCl_2$ liegt noch innerhalb der Fehlergrenze ; die Differenzen zwischen $MgCl_2$, $CaCl_2$ und $BaCl_2$ sind dagegen bestimmt reell.

(2) Bei YCl^3 zeigte sich insofern eine Anomalie, als verschiedene Präparate eine verschiedene, aber reproduzierbare Aktivierungswärme zeigten.

d. h. die Aktivierungwärmen steigen in den geprüften Fällen mit zunehmender Grösse des Kations des Salzes. — Bemerkenswerterweise steigen nun auch die A'-Werte in derselben Richtung wie die E-Werte, d. h., dass einer höheren Aktivierungswärme auch eine höhere Aktivitätskonstante entspricht. Dieses Ansteigen der A'-Werte wird durch die erwähnten erheblichen Schwankungen dieser Werte um das 10 bis 100 fache von Präparat zu Präparat desselben Salzes nicht verdeckt, da die Unterschiede von Salz zu Salz noch viel grösser sind. Die Alkalihalogenide konnten nur zum Teil untersucht werden, da ihre katalytische Wirsamkeit sehr klein ist und in der Grössenordnung derjenigen des Gefässmaterials, des Porzellans, liegt.

Auch die Grösse des Anions scheint eine Rolle bei der Wirksamkeit des Katalysators zu spielen, da für die E-Werte gilt :

$$MgF_2 > MgCl_2$$
$$CaF_2 > CaCl_2.$$

Doch ist das Material noch zu gering, um einen allgemeineren Schluss ziehen zu können.

Obwohl die Absolutwerte der Geschwindigkeitskonstanten aus den bisher gemessenen Grössen noch nicht zu ermitteln sind, lassen sich mit Hilfe der Beziehung k = konst./z doch relative k-Werte angeben. Um einen Vergleich der katalytischen Wirksamkeit der verschiedenen Salze zu ermöglichen, sind daher in Spalte 4 der Tab. IV die relativen k-Werte für die willkürlich gewählte konstante Temperatur von 250° aufgeführt, die man erhält, wenn man k von $CaCl_2 = 1$ setzt. Man erkennt die geringe Wirksamkeit der Alkalichloride ; andererseits fällt auf, dass $LaCl_3$ trotz seiner hohen Aktivierungswärme ein besserer Katalysator für die untersuchte Reaktion ist als $CaCl_2$ mit seiner viel kleineren Aktivierungswärme, eine Tatsache, die natürlich auf die grossen Unterschiede in den Aktivitätskonstanten zurückzuführen ist.

Bei einigen zur Zersetzung neigenden oder besonders flüchtigen Chloriden wie $BeCl_2$, $AlCl_3$, $NbCl_5$, $MoCl_5$, die sämtlich in Molekülgittern kristallisieren dürften, war die Messung der Aktivierungswärmen nicht möglich, da die Salze (offenbar im Zusammenhang mit ihrem inneren Aufbau) ihre Aktivität fortgesetzt änderten.

Tabelle IV

Katalysator	Aktivierungswärme E (k cal.)	Mittelwerte der « Aktivität » A (1)	Relative k-Werte (250° C)
LiCl	37	$4 \cdot 10^{10}$	10^{-5}
NaCl	33 ?	10^{9}	10^{-5}
KCl, RbCl, CsCl...	sehr gross	—	unwirksam
AgCl	$\backsim$ 35 ?	$2{,}5 \cdot 10^{10}$	3.10^{-5}
TlCl	30,5	$8 \cdot 10^{8}$	14.10^{-5}
MgF_2	$\backsim$ 17,5	$3 \cdot 10^{6}$	10^{-1}
CaF_2	$\backsim$ 24,3	$5 \cdot 10^{9}$	3.10^{-1}
$MgCl_2$	15,6 $\pm$ 0,5	8.10^{4}	$3 \cdot 10^{-2}$
$CaCl_2$	18 6 $\pm$ 0,5	$2 \cdot 10^{6}$	1
$SrCl_2$	20,5	$2{,}5.10^{6}$	6.10^{-3}
$BaCl_2$	21.0	2.10^{7}	3.10^{-2}
$PbCl_2$	25,2	2.10^{7}	10^{-3}
YCl_3	20,2 und 22,7	2.10^{7} und 4.10^{8}	8.10^{-2}
$LaCl_3$	29.5	10^{13}	5
$CeCl_3$	18,8	8.10^{6}	10^{-1}
$ZrCl_4$	18.8	$2{,}5 \cdot 10^{7}$	$4 \cdot 10^{-1}$
$BeCl_2$, $AlCl_3$ $NbCl_5$, $MoCl_5$	Nicht bestimmbar		

(1) Die A-Werte schwanken um einen Faktor 10 *bis* 10^2.

AN ELECTROLYTIC THEORY OF CATALYSIS BY ACIDS AND BASES

BY

T. M. Lowry (Cambridge)

Résumé. — Le but de ce travail est d'expliquer les étapes par lesquelles j'ai été amené à adopter la théorie électrolytique de la catalyse par les acides et les bases, et d'indiquer quelques applications possibles de cette théorie.

a) Les changements prototropiques ne sont pas spontanés mais dépendent de la présence d'un catalyseur amphotère. Dans ce processus le composé basique du solvant prend un proton à la molécule organique et le composé acide le replace dans une position différente. En général, un acide peut seulement agir comme catalyseur en présence d'une base et réciproquement.

b) L'acide et la base agissent comme les pôles négatifs et positifs d'une batterie entre lesquels la molécule organique est « électrolysée ». Le réarrangement des électrons de valence qui accompagne la migration du proton est équivalent au passage d'un électron à travers la molécule du pôle négatif au pôle positif. Une forme analogue de la conductivité est caractéristique de tous les systèmes non-saturés et conjugués.

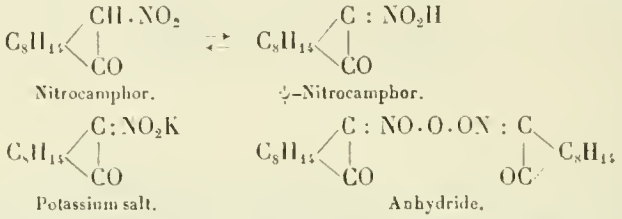
c) La théorie électrolytique de la catalyse peut aussi être appliquée (i) à d'autres changements comme l'hydrolyse qui est catalysée par les acides et les bases (ii) à l'inversion de Walden (iii) à la transposition de Beckmann et à la transformation pinacone-pinacoline dans laquelle un groupement méthyl est déplacé et dans le réarrangement de Wagner où le point de soudure de la liaison carbone-carbone est déplacé.

I. — Prototropic changes are not spontaneous

(*a*) Thirty years ago, when studying the stereoisomerism of the α-derivatives of camphor, I discovered that solutions of nitro-

camphor underwent a change of rotary power from left towards right in 15 different solvents. To this apparently spontaneous change of rotatory power in freshly-prepared solutions I gave the now familiar name of MUTAROTATION (1).

(*b*) The mutarotation of nitrocamphor can be attributed to a partial conversion of the true nitro-compound into the isomeric pseudonitrocamphor from which the salts and the anhydride are derived :



In the case of π-bromonitrocamphor, the pseudo-nitrocompound is the stable form, but the normal nitrocompound could also be prepared by rapid evaporation of a solution in chloroform ; in this case then it was easy to show that the mutarotation was due to a REVERSIBLE ISOMERIC CHANGE, the intermediate form described by LAPWORTH and KIPPING (2) being an equilibrium-mixture of the other two. In other words, mutarotation in a non-reactive solvent can be attributed to a DYNAMIC ISOMERISM of the type first discovered in the case of isodibutylene by BUTLEROW in 1877 (3).

(*c*) Analogy with nitrocamphor showed that the mutarotation of glucose in water might be attributed to a reversible isomeric change, instead of the reversible hydration which Fischer had observed in the case of gluconic lactone (4). In accordance with this view, I suggested that Tanret's β-glucose (5) was not a third isomeride, but an equilibrium-mixture of the α and γ forms, just like the third form of π-bromonitrocamphor. Tanret's α, β and γ sugars are therefore now described as α, α ⇌ β, and β ; and the term γ-sugar has been transferred to a new series of labile sugars containing a γ-oxide ring.

(*d*) The transformation of the nitro-derivatives of camphor depends on the displacement of a hydrogen atom, accompanied by a rearrangement of bonds. To this type of isomeric change the name

(1) *Trans. Chem. Soc*, **75**, 213 (1899).
(2) *Trans. Chem. Soc.*, **69**, 304 (1896).
(3) *Ann.*, **189**, 44 (1877).
(4) FISCHER, *Ber.*, **23**, 2626 (1890).
(5) *C. R.*, **120**, 1060 (1895).

of DESMOTROPY or " bond-shifting " was given by Jacobson (1), who subsequently suggested that the conversion of an aldehydic sugar into a cyclic isomeride could be regarded as a change of similar type (2). The term desmotropy, however, was made ambiguous by HANTZSCH and HERMANN (3), who suggested that it should mean something quite different ; I have therefore proposed (4) that isomeric changes depending on the shifting of a proton should be described as PROTOTROPY.

(*e*) These prototropic changes, which provided van Laar with nearly all his illustrations of TAUTOMERISM, take place so readily that even BUTLEROW supposed that they could proceed without the addition of a catalyst, e. g., in the case of hydrocyanic acid $HCN \rightleftharpoons HNC$. The fundamental discovery that they are *not* spontaneous (and cannot therefore be formulated as depending on a mere intramolecular oscillation of a hydrogen atom) was made by accident, when it was found that a solution of nitrocamphor in chloroform, which had been kept in a graduated flask, was almost unaltered after more than a fortnight, although samples transferred to a polarimeter tube of soft glass at the beginning and end of that period reached a condition of equilibrium within a week. This fortunate observation formed the starting-point for a prolonged investigation of the mechanism of the action, which would have been unnecessary if the change had really been " tautomeric " in the sense in which the word was then understood.

(*f*) After a period of several years the " arrest " of mutarotation in chloroform was traced to the anticatalytic action of carbonyl chloride, formed by oxidation of the solvent (5). The phenomenon was therefore reproduced by adding a trace of carbonyl chloride to solutions in benzene and in ether. In order to avoid catalysis of isomeric change by the alkali of a glass flask or polarimeter tube, the solutions were kept in silica flasks, a device that was afterwards used by Kurt MEYER (6) in his ASEPTIC DISTILLATION of ethyl acetoacetate. In recent years the experiments have been extended to sugars, such as tetramethylglucose and tetraacetylglucose, which can be examined in anhydrous solvents, and a series of

(1) *Ber.*, **20**, 1732 (1887).
(2) MEYER and JACOBSON, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, **1**, II, 886 (1913).
(3) *Ber.*, **20**, 2802 (1887).
(4) *Trans. Chem. Soc.*, **123**, 828 (1923).
(5) LOWRY and MAGSON, *Trans. Chem Soc.*, **93**, 119 (1908).
(6) MEYER, *Ber.*, **53**, 1410 (1920).

arrests has been observed in chloroform, benzene, ethyl acetate and pyridine (1). In the course of this work, Dr OWEN has developed a new technique, whereby the mutarotation of a sugar can be arrested in a very perfect manner, by using carefully purified materials and preparing the solutions in an ignited silica flask (2).

2. — PROTOTROPIC CHANGES ARE MADE POSSIBLE BY AMPHOTERIC SOLVENTS

(*a*) Since the mutarotation of nitrocamphor was slow in hydrocarbon solvents, and rapid in alcohol, acetic acid and ethyl acetate, it was thought at first that it was catalysed by oxygenated solvents; but this was disproved when mutarotation was arrested in ether to which a trace of phosgene had been added. It was then suggested that mutarotation took place " in presence of any substance capable of being resolved into a hydrogen atom and some other radical for example, water, alcohol, acetic acid, mineral acids, ammonia or a base " (3). This rather crude suggestion has the merit of approximating somewhat closely to the view now generally adopted, that changes of this type are brought about by the combined action of substances which can give a hydrogen ion to the organic compound, and which can receive a hydrogen ion from it.

(*b*) An alternative theory, put forward by BRÜHL in 1899 (4) suggested that desmotropic change is brought about by the ionising power of the medium. This theory also was disproved by the arrest of mutarotation in ether, since ether ($\varepsilon = 4.3$) is definitely an ionising solvent, although much inferior to water in this respect. The conclusion thus reached has since been confirmed by arrests of mutarotation in pyridine ($\varepsilon = 12.4$) and in acetone ($\varepsilon = 21$).

(*c*) The catalysis by acids and alkalis of the mutarotation of aqueous solutions of glucose was discovered as long ago as 1890 by O'SULLIVAN and TOMPSON (5). Analogous observations could not be made with nitrocamphor, which is insoluble in water, but non aqueous solutions were found to be catalysed by acetic and trichloracetic acids, and in a very remarkable manner

(1) LOWRY and RICHARDS, *Trans. Chem. Soc.*, **127**, 1385 (1925).
(2) LOWRY and OWEN, *Proc. Roy. Soc.*, **118**, 505 (1928).
(3) LOWRY and MAGSON, *loc. cit.*, p. 159.
(4) *Ber.*, **32**, 2326 (1899).
(5) *Trans Chem. Soc.*, **57**, 920 (1908).

by nitrogenous bases (1). Thus one part of piperidine in 10 million parts of benzene was sufficient to double the velocity of mutarotation of nitrocamphor in this solvent. Since a solution of sodium in undried alcohol was a much less efficient catalyst than piperidine, it appeared that nitrogenous bases could act as catalysts without being converted into a hydroxylic form by the action of water. The experiments were indeed not at all favourable to the view that the active agent in catalysis by bases is always the hydroxyl ion, although this has been widely postulated in other cases.

(*d*) A further stimulus to experiments on the catalysis of mutarotation was supplied by the work of Dawson (2) on the catalysis of the iodination of acetone by mixtures of acids and their neutral salts. His experiments indicatedt hattheen ol isation of acetone, (3)

$$CH_3.CO.CH_3 \rightleftharpoons CH_3.COH : CH_2$$

is promoted, not only by "hydrogen ions" (to which catalysis by acids was attributed exclusively by Arrhenius and others) but also by the undissociated molecules of the acid, and by the anions of the salt. Our own experiments on the mutarotation of glucose (4) showed that catalysis was effected by water, by oxonium and hydroxyl ions, by the molecules of the acid, by the anions of a weak acid and by the kations of a weak base. Similar observations were made by Brönsted and Guggenheim (5) on the changes of volume which accompany the mutarotation of glucose. These catalysts are all acids or bases in the sense of the modern definition (6) that an acid is a compound which can give, and a base is a compound which can accept, a proton. On the other hand, sodium chloride, the ions of which can neither give nor accept a proton (since HCl is ionised almost completely in dilute solutions), is not a catalyst for the mutarotation of the sugars, although it can share its alkali with nitrocamphor, which is a much stronger acid.

(*e*) The experiments described in the preceding paragraph were all made with aqueous solutions. In order to complete the investigation of the mechanism by which the mutarotation is brought

(1) Lowry and Magson, *Trans. Chem. Soc.*, 93, 107 (1908).
(2) *Trans. Chem. Soc.*, 103, 2135 (1913), *J. C. S.*, 2282 et seq (1926).
(3) Lapworth, *Trans. Chem. Soc.*, 85, 30 (1904).
(4) Lowry and Smith, *J. Chem. Soc.*, 2539 (1927).
(5) *J. A. C. S.*, 49, 2554 (1927).
(6) Lowry, *Chem. and Ind.*, 42, 43 (1923); Brönsted, *Rec. Trav. Chim.*, 42, 718 (1923).

about, it was necessary to study the behaviour of the sugars in the absence of water. It was then found that the mutarotation of tetramethylglucose could be arrested in moderately dry pyridine [1] although this base is a powerful catalyst in the presence of water. The catalytic properties of the base could, however, be developed also by mixing it with cresol, when a mixture was obtained which was far more active than pure water. This mixture, in which the acid and basic properties of the components were partially destroyed by neutralisation, evidently owes its remarkable activity to its amphoteric character, i. e., to its ability both to give and to receive the protons which are concerned in the prototropic change. The fact that water is a COMPLETE CATALYST [2] for the mutarotation of the sugars, whilst pyridine, cresol, ether and ethyl acetate are not can also be explained by the fact that it is an AMPHOTERIC SOLVENT, possessing both acidic and basic characteristics, in the sense of the preceding definition.

(*f*) It is an interesting speculation to consider how far the rule that *an acid can only act as a catalyst in presence of a base, and conversely*, can be carried. In my opinion the rule is likely to be universally true, in view of the fact that acidity, which is now defined as the ability to give a proton, can only be developed in presence of a base, i. e., of a substance which will accept the gift. Exceptions to the rule may occur (i) when the acid catalyst is also a base, as in the case of an aminophenol or a hydroxyquinoline, or of an amphoteric solvent such as water, (ii) when the substance catalysed by the acid is a base or conversely. Thus, it would probably be impossible to arrest the catalysis of nitrocamphor by bases merely by eliminating water and acidic impurities, since a supply of protons could be obtained quite readily from the organic compound, which is itself a salt-forming acid. Cases of this kind, however, can be classed as examples of AUTOCATALYSIS, in view of the fact that the substance catalysed contributes one of the components of the amphoteric catalyst.

3. — PROTOTROPIC CHANGES ARE ELECTROLYTIC IN CHARACTER

(*a*) It is important to note that prototropic changes are not catalysed by oxidising and reducing agents, such as quinol and quinone, which give or accept *hydrogen atoms* when they are oxidised or

[1] LOWRY and FAULKNER, *Trans. Chem. Soc.*, **127**, 2884 (1925).
[2] LOWRY and RICHARDS, *Trans. Chem. Soc.*, **127**, 1386 (1925).

reduced (1), but that the catalysts are acids and bases, which can give or receive a *hydrogen ion*, exactly as in the process of salt formation,

$$NH_3 + HCl \rightleftarrows \dot{N}H_4 + \bar{C}l.$$

The isomeric change must therefore be attributed to the reversible migration of a hydrogen *ion*, rather than of a hydrogen *atom*, from one position in the molecule to another. The ionic character of the process is postulated in the term Prototropy, which is itself only a special case of the more general phenomenon of Ionotropy (Deuxième Conseil de Chimie Solvay, Rapport, 1925, p. 150).

(*b*) The view that the conversion of an enol into the isomeric ketone is an electrolytic process, depending on the dissociation of a hydrogen ion from the acidic enol, was first suggested in 1899 by Brühl (2); but his theory was based on the assumption that the ketone was not ionised under these conditions, and that the action was therefore non-reversible. Brühl's paper, however, provided a foundation for the "Mechanism of Simple Desmotropic Change" suggested by Lapworth in 1902 (3), which anticipated by nearly 20 years the ionic mechanisms discussed recently by Euler (4) and by Kuhn and Jacob (5).

(*c*) Lapworth's view that "the internal change takes place only in the ion" was expressed by two schemes, showing the effect of (i) the reversible *removal* of a hydrogen ion, e. g., by a basic catalyst, and (ii) the reversible *addition* of a hydrogen ion, e. g., by an acid catalyst, as follows:

(*i*) $X:Y\cdot ZH \rightleftarrows X:Y\cdot Z^- + H^+ \rightleftarrows {}^-X\cdot Y:Z + H^+ \rightleftarrows HX\cdot Y:Z$

(*ii*) $H^+ + X=Y-ZH \rightleftarrows HX^+ - Y-ZH \rightleftarrows HX-YZ^+ - H \rightleftarrows HX-Y=Z + H^+.$

In these schemes no electrical charges were shown, but the spare bond in scheme (i) can obviously be replaced by a negative charge, which is neutralised when the hydrogen ion is reattached to the organic radical; and the dot, which was used in scheme (ii) to indicate "the direction in which the 'free affinity' of Y is tempora-

(1) These processes can also be formulated as depending on the loss or gain of two electrons

$$\underset{\text{Quinol ion.}}{\bar{O}\cdot C_6H_4\cdot\bar{O}} \rightleftharpoons \underset{\text{Quinone molécule.}}{O : C_6H_4 : O} + 2e$$

(2) *Ber.*, **32**, 2326 (1899).

(3) *Trans. Chem. Soc.*, **81**, 1508 (1902).

(4) *Biochem. Z.*, **170**, 150 (1929); *Arkiv. Kemi Min. Geol*, **8**, 281 (1923).

(5) *Z. phys. Chemie*, **113**, 389 (1924).

rily disposed ", can be replaced by the opposite charges of an electrovalence. The internal change is then (i) a molecular rearrangement of the anion,

$$X:Y\cdot\bar{Z} \rightleftarrows \bar{X}\cdot Y:Z,$$

or (ii) the formation of a double bond by the removal of a proton from one of two alternative positions in the kation,

$$H\dot{X}\cdot Y\cdot ZH \rightleftarrows HX\cdot Y:Z \text{ or } X:Y\cdot ZH.$$

(*d*) Lapworth's mechanism can be modernised in a very effective way by making use of the electronic theory of valency, in which each single bond is represented by a pair of shared electrons, and a double bond by two pairs of shared electrons. The rearrangement of single and double bonds in the anion is then seen to produce a transfer of an electron, which shifts the negative charge from X to Z or *vice versa*, exactly as LAPWORTH's theory requires. This rearrangement can be effected most readily by ionising one link of the double bond, giving rise to an intermediate bipolar anion [1]

$$X:Y\cdot\bar{Z} \rightleftarrows \bar{X} - \dot{Y} - \bar{Z} \rightleftarrows \bar{X}\cdot Y:Z$$

from which Lapworth's isomeric ions can be reconstructed by neutralising the central positive charge with one or other of the outer negative charges, to reproduce a non-polar double bond. If this scheme is analysed, it will be found that the first stage involves the transfer of a pair shared electrons from the bond XY to the atom X, whereby X gains an electron and Y loses one, whilst the second stage involves the transfer of a pair of unshared electrons from the atom Z to the bond YZ, so that Z loses an electron and Y gains one. The two stages therefore involve a total transfer of one electron from Z to Y and Y to X, i. e., an *electron* is carried *through the molecule* from Z to X, to meet the *proton*, which is transferred from Z to X *throughl the amphoteric solvent.*

(*e*) If the two stages of the preceding mechanism are regarded as *simultaneous*, the action is just like a process of electrolysis, in which the organic compound is the electrolyte, whilst the acid and basic components of the solvent act as the positive and negative poles of the battery. Thus, if we represent the two forms of the prototropic compound as HS and SH [2] we can represent the prototropic change by the scheme.

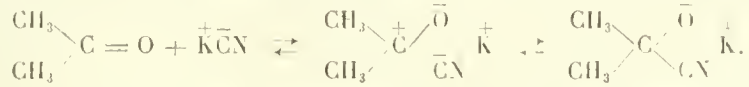
$$B + HS + HA \rightleftarrows B\bar{H} + SH + \dot{A}$$

[1] LOWRY, *Trans. Chem. Soc.*, **123**, 828 (1923).
[2] BRONSTED and GUGGENHEIM, *J. A. C. S.*, **49**, 2554 (1927).

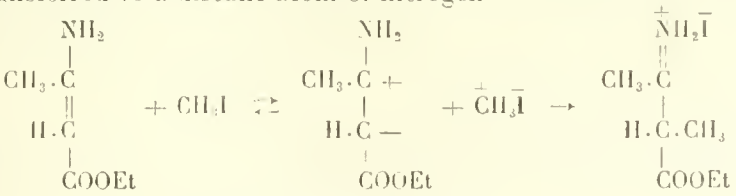
where the basic and acid components may be either the neutral molecules B and HA, or the ions $\bar{A}$ and $\overset{+}{B}H$. Another very common case is that in which the hydroxyl ion of an alkali, or the oxonium ion of an acid, in a dilute aqueous solution, co-operates with the molecules of water which can play the part either of an acid or of a base.

(*f*) The simultaneous attack upon the organic molecule by the acid and basic components of an amphoteric solvent, which is postulated by the electrolytic theory of catalysis, has the advantage of eliminating the unstable anions and kations postulated by Lapworth and by Euler. In other words, the new theory enables us to avoid the difficulty of robbing the compound of one of the protons which are needed to make up a stable molecule, or of forcing it to accept a proton in excess of those for which places are normally available, since the number of protons in the system can now be kept constant, so long as we avoid the attempt to analyse the simultaneous changes into a series of consecutive reactions. The electrolytic theory is therefore in complete harmony with the modern view of catalysis as a device for affecting a chemical change without raising the molecule to the high energy-level which must be reached in the absence of a catalyst.

(*g*) The ability to transmit an electron through the molecule, which has been illustrated in the case of a keto-enolic change, is characteristic of all other unsaturated and conjugated systems, and can be explained in the same way by a momentary ionisation of the double bonds at the moment when the terminal charges are produced and neutralised. Thus in the cyanhydrin reaction [1] the *radical* of the cyanide ion is attached to carbon but its *charge* is transferred to the adjacent atom of oxygen, as a sequel to the ionisation of the ketonic double bond



In the same way, when methyl iodide is added to β-aminocrotonic ester, the methyl radical is added to carbon, but the positive charge is transferred to a distant atom of nitrogen



[1] Lapworth, *Trans. Chem. Soc.*, **85**, 1214 (1904).

In general, a positive and a negative radical can be added to the opposite ends of any conjugated chain, just as easily as they can be added to any of the double bonds in the chain, since the ionisation of the intermediate double bonds provides a mechanism for the neutralisation of the electric charges of the radicals by a flow of electrons throught the molecule, thus :

$$C=C-C=C-C=C+\overset{+}{X}\overset{-}{Y} \rightleftarrows \overset{-}{C}-\overset{+}{C}-\overset{-}{C}-\overset{+}{C}-\overset{-}{C}-\overset{+}{C}+\overset{+}{X}\overset{-}{Y}$$

$$XC-\overset{+}{C}-\overset{-}{C}-\overset{+}{C}-\overset{-}{C}-CY \rightleftarrows XC-C=C-C=C-CY$$

Indeed it is probably to this property of internal conduction that conjugated systems owe their special properties (1)

4. — Applications of the Electrolytic Theory of Catalysis

(*a*) *Hydrolysis.* — As long ago as 1900, Euler put forward an electrolytic theory of hydrolysis (2) according to which the activated molecules of the ester (in the sense of Arrhenius, theory of activation) were those which were ionised in accordance with one of the following schemes :

$$CH_3\cdot CO\cdot\overset{-}{O}+\overset{+}{C_2H_5} \rightleftarrows CH_3\cdot CO\cdot OC_2H_5 \rightleftarrows CH_3\overset{+}{C}O+\overset{-}{O}C_2H_5$$

At a later date he postulated an electrolytic dissociation of the ester as an *acid* and as a *base*, in general agreement with Lapworth's ionic " mechanism of desmotropic change ", according to which " the internal change takes place only in the ion " but can occur either in the anion or in the kation of the organic compound.

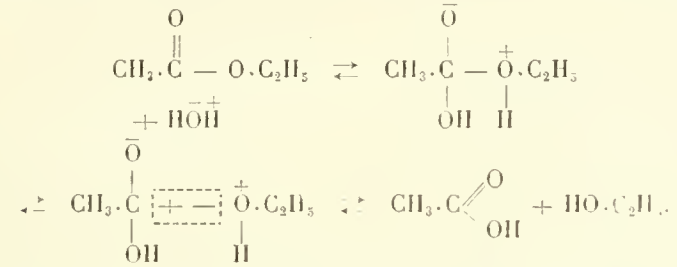
The analogy between prototropic change and hydrolysis or saponification has already been discussed (3) and the electrolytic theory of catalysis is equally applicable to both. In particular, the breaking of a bond in hydrolysis or saponification (and the formation of a bond in esterification) must now be formulated as an electrical process, since it involves the transfer of the two shared electrons of the bond to one or other of the adjacent atoms, in such a way that one of them gains and the other loses an

(1) Lowry, " Graphitic Conduction in Conjugated Chains of Carbon Atoms, " *Nature*, **115**, 376 (1925).

(2) *Z. phys. Chemie*, **32**, 348 (1900) ; **36**, 405 and 641 (1901) ; **40**, 498 (1902) ; **47**, 353 (1904) ; *Ber.*, **33**, 3202 (1900) ; **34**, 1568 (1901).

(3) Lowry, *Trans. Chem. Soc.*, **127**, 1371 (1925).

electron. In hydrolysis, this transfer is accompanied by the addition of the elements of water, or (since the action is evidently ionic) by the addition of a hydrogen and a hydroxyl ion to the ester. A detailed mechanism is easily formulated, since the hydrogen ion may be expected to unite with the "ether" oxygen (which accepts both the radical and the charge of the proton) to form an oxonium salt, whilst the hydroxyl ion may be expected to unite with the carbonyl group, in exactly the same way as the cyanogen in the cyanhydrin reaction discussed by Lapworth. This gives us the following scheme, in which the ionisation of the central bond provides the charges that are required to neutralise those derived from the two ions.



In order to complete the picture it is only necessary to add (i) that the consecutive stages shown in this scheme should be regarded as occurring simultaneously, i. e., that the central bond is ionised as soon as the negative and positive poles are attached to the organic molecule, (ii) that since hydrogen and hydroxyl cannot co-exist in substantial concentrations in the same solution, we must suppose that the negative pole in acid solutions, and the positive pole in alkaline solutions, is a *water* molecule, which gives up a hydroxyl ion to the ester in acid solutions, and a hydrogen ion to the ester in alkaline solutions, (iii) that whilst the positive pole, which supplies the hydrogen ion can be provided by the same acid components e. g. $\overset{+}{O}H_3$, $\overset{+}{N}H_4$, HAc, as in prototropic change, the negative pole (which now supplies a hydroxyl ion instead of removing a hydrogen ion) must contain oxygen, and cannot therefore be a nitrogenous base. Such bases can therefore only act indirectly by liberating hydroxyl from water,

$$NH_3 + HOH \rightleftarrows \overset{+}{N}H_4 + \overline{O}H,$$

i. e., they must act as alkalis rather than as bases in the sense of the general definition. In the same way, acetate ions can only provide hydroxyl by liberating it from water, and cannot contribute direct-

ly to the action. This doctrine seems to be confirmed by Dawson's experiments, which show that the catalytic coefficient of the acetate ion in the hydrolysis of ethyl acetate is 30,000 times less than that of the oxonium ion, whereas in the mutarotation of glucose it is only 5 times smaller.

(*b*) *The Walden Inversion.* — The Walden inversion is known to occur only during an interchange of negative radicals, and can therefore be formulated as depending on an interchange of anions in an ionic reaction. The ionic character of the action is particularly obvious in the cases studied by PHILLIPS (1), where the reagent is the acetate ion of potassium acetate, and the products include a sulphonate ion, also in the form of a potassium salt

$$\begin{matrix} C_7H_7 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \;+\; \overset{+}{K}\overset{-}{O}\cdot CO\cdot CH_3 \;\rightarrow\; \begin{matrix} C_7H_7 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot O\cdot CO_2\cdot CH_3 \;+\; \overset{+}{K}\overset{-}{O}\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$$

$$\begin{matrix} C_2H_5O\cdot CO \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \;+\; \overset{+}{K}\overset{-}{O}\cdot CO\cdot CH_3 \;\rightarrow\; \begin{matrix} C_2H_5O\cdot CO \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 \;+\; \overset{+}{K}\overset{-}{O}\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$$

This interchange of anions obviously implies the existence of a kation, if only as a momentary phase in the transformation ; and this in turn provides a clue to the mechanism of the transformation, since the positively-charged carbonium ion $\overset{+}{C}R_1R_2R_3$ probably has the same planar configuration as the tercovalent carbon in the carbonate ion $\overset{-}{O}-\overset{+}{C}\!<\!\begin{matrix}\overset{-}{O}\\ \\ \overset{-}{O}\end{matrix}$ (2). The molecule can therefore be turned inside out, in the manner required by GADAMER's rather grotesque theory (3), but by a mechanism which does not make use of any *ad hoc* hypothesis. This " turning inside out " will occur whenever the anions enter and leave the complex on opposite sides of the planar kation, whereas direct substitution will occur if they displace one another on the same side of the kation.

The ionic theory of the mechanism of the WALDEN inversion has been cristicised mainly on the ground that a planar kation would necessarily give rise to a racemic product on reverting to a quadrivalent form, and this would obviously occur if the kation were completely freed from the influence of the anions during the inver-

(1) *J. C. S.*, **123**, 44 ; **125**, 399 (1924)

(2) LOWRY, *Chem. and Ind.*, **43**, 1128 (1924) ; Deuxième Conseil de Chimie Solvay, *Rapport*, 174 (1925).

(3) *Chem. Ztg.*, **36**, 1377 (1912) ; compare FRANKLAND, *J. C. S.*, **103**, 720 (1913), and GARNER, *Proc. C. S.*, 198 (1913).

sion. If, however, we suppose that the bond of the ester is broken by a process of electrolysis, or electron-transfer under the influence of the opposite poles of the reagent, the replacement of one anion by the other would take place in a single operation, and not in two consecutive stages, and the kation need not be set free at all from the electric circuit. Thus if the optically-active radical be written as R and the sulphonate radical as S, the process would be

$$\bar{\text{Ac}} + \text{RS} + \dot{\bar{\text{K}}} \rightarrow \text{AcR} + \bar{\text{S}}\dot{\bar{\text{K}}}.$$

(*c*) *The pinacone-pinacoline transformation.* — Only a few words need be added in reference to those transformations which involve the transfer of an alkyl group, as in the BECKMANN change and the pinacone-pinacoline transformation, or the shifting of a carbon-carbon bond, as in the WAGNER rearrangement. One cannot make omelettes without breaking eggs, and one cannot make a methyl-group migrate from on position in a molecule to another without detaching and reattaching it. In its migration it may carry with it 2, I, or 0 of the shared electrons by which it was originally held to the molecule, i. e., it may migrate as a negative ion or residue with 8 L-electrons, as a neutral "free radical" with 7, or as a positive ion or residue with only 6. We have already seen that, when methyl iodide is used as a methylating agent, the iodine is liberated as an anion, so that the methyl-residue is positively-charged. This is probably true also when methyl sulphate is used as a methylating agent, its efficiency depending on the strong tendency of the sulphate radical to become a sulphate ion, $\bar{\text{S}}\bar{\text{O}}_4$, thus rendering easily-available two positively-charged methyl radicals. On the other hand it is possible that the methyl radical in the GRIGNARD reagent is liberated as a negatively-charged radical, with a complete octet of L-electrons.

MEERWEIN has suggested [1] that the interconversion of bornyl chloride, *iso*-bornyl chloride and camphene hydrochloride results from the *ionisation of the ester*, followed by a *molecular rearrangement of the kation*. This view may be applied to the pinacone-pinacoline transformation by means of the following scheme, in which MEERWEIN's method of formulation has been modified by localising the positive charge on the unsaturated atom of the kation

$$\text{HO.CMe}_2\text{.CMe}_2\text{.OH} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{+\text{H}_2\text{SO}_4} \text{HO.CMe}_2\text{.CMe}_2\text{.O.SO}_2\text{.OH}$$

$$\rightarrow [\text{HO.CMe}_2\text{.}\dot{\text{C}}\text{Me}_2]\bar{\text{O}}\text{.SO}_2\text{.OH} \rightarrow [\text{HO.}\dot{\text{C}}\text{Me.CMe}_3]\bar{\text{O}}\text{.SO}_2\text{.OH}$$

$$\rightarrow \text{Me.CO.CMe}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4.$$

[1] *Ber.*, **55**, 2507 (1922).

It is, however, open to question whether the esters are ionised to a sufficient extent to enable this transformation to proceed spontaneously as soon as the ester has been produced, and the " motive " for the rearrangement of the ions is not immediately obvious. An alternative view would represent the process as an electrolysis, in which *two* bonds of the ester are ionised, simultaneously with the migration of the methyl-radical, under the influence of the positive and negative ions of the catalyst. This may be represented by the following scheme.

$$\underset{\text{(Negative pole)}}{HO.SO_2.\bar{O}} + H\,\vdots\,O.CMe_2.CMe_2\,\vdots\,\underset{\text{(Electrolyte)}}{O.SO_2.OH} + \underset{\text{(Positive pole)}}{\overset{+}{H}\ (\text{or } \overset{+}{O}H_3)}$$

$$\rightarrow HO.SO_2.OH + \left[\bar{O}.CMe_2.\overset{+}{C}Me_2\right] + HO.SO_2OH$$

$$\rightarrow HO.SO_2.OH + O : CMe.CMe_3 + HO.SO_2.OH.$$

The ketonic double bond is here formed in three stages, (i) by developing a *negative* charge on the alcoholic oxygen by tearing away a proton, (ii) by developing a *positive* charge on the adjacent carbon atom by tearing away the methyl radical with a complete octet of L-electrons and therefore with a negative charge, (iii) by neutralising these charges, in order to convert the semi-polar double bond into the non-polar double bond of the ketone. The two " poles " for the electrolysis are provided by the ions of the acid, which acts as the catalyst ; but the crucial stage in the whole process is (ii), which can be compared quite justly with the breakdown of an insulating layer. The other changes of this group can be represented in a similar manner.

The electrolytic theory has the advantage over Meerweins's simpler ionic theory in that pressure is exerted on both sides of the obstructing radical. Thus, in the pinacone-pinacoline transformation the positive charge on the carbon atom on the right is reinforced by a negative charge on the oxygen atom on the left, both charges being capable of neutralisation as soon as the methyl- radical has been shifted from one carbon atom to the other.

Laboratory of Physical Chemistry,
University of Cambridge, England,

June 29th, 1928.

POLARITÉ ÉLECTRIQUE ET STRUCTURE DES MOLÉCULES

PAR M.

J. ERRERA (Bruxelles)

RÉSUMÉ. — Nous exposerons dans le premier paragraphe les rapports entre la polarité électrique d'une molécule et sa structure : place relative des atomes dans la molécule, signe de la charge de ces atomes ou groupes d'atomes constituants et, dans certains cas, déformation de la molécule. Dans le second paragraphe, nous verrons comment en comparant la polarisation d'un corps à l'état liquide pur et à l'état dissous dans un solvant liquide non polaire, il est possible de calculer le degré d'association dipolaire des molécules à l'état liquide.

Nous commencerons chacun de ces paragraphes par un court rappel des notions qui sont à leur base sans entrer, ni dans leur justification, ni dans la description des méthodes expérimentales de mesure, pour lesquelles nous renvoyons aux mémoires cités et aux ouvrages spéciaux [1].

A) Depuis les travaux fondamentaux de DEBYE [2] qui ont donné l'impulsion théorique aux travaux expérimentaux, dont nous parlerons dans la suite de cet exposé, on est amené à classer les molécules électriquement neutres, en molécules non polaires, pour lesquelles le centre de gravité des charges positives et négatives dans la molécule coïncident (comme dans la molécule de CH^4), et en molécules polaires (comme HCl) pour lesquelles les centres de gravité

[1] P. DEBYE *Handbuch der Radiologie*, t. 6 597, 1925 ; Leipzig, Akad Verlaggsell J. ERRERA, *Polarisation diélectrique*, Presses Universitaires, Paris 1928.

[2] P. DEBYE, *Physik. Z.*, 13, 97, 1912 et *Handbuch der Radiologie*, cité dessus.

des charges électriques ne coïncident pas ; cela nous permet de représenter l'ensemble des charges dans la molécule par un dipole électrique permanent de moment $\mu = e.\ l$; e désigne la somme des charges positives prises en valeur absolue et l la distance séparant les centres de gravité des charges.

On peut déterminer expérimentalement par de nombreux critères l'existence et la grandeur du moment électrique d'une molécule ou au contraire l'absence de ce moment dans d'autres molécules. Le moment est fonction du signe de la charge électrique des atomes constituants et de la place qu'ils occupent dans la molécule ; sa valeur, lorsque l'on connaît le signe de la charge électrique des atomes, permet de déduire la place occupée par ceux-ci dans la molécule ; inversement, si la place des atomes est établie, la valeur du moment peut donner des indications sur le signe de la charge des atomes constituants. Nous allons en donner quelques exemples.

1° Ainsi pour certains dérivés dihalogénés de l'éthylène, lorsque les deux substituants sont les mêmes et chargés négativement, comme par exemple dans le dichloréthylène (C H Cl = C H Cl), nous avons montré [1] que les molécules des formes cis ont un moment électrique permanent élevé, tandis que les molécules des formes trans n'en ont pas ; pour ces derniers, les barycentres des charges électriques coïncident donc, comme le faisait prévoir la configuration spaciale admise et basée sur des arguments chimiques. Il existe d'autre part un dérivé dihalogéné de l'éthylène, le chloroiodoéthylène (C H Cl= C H I) pour lequel nous avons envisagé un problème inverse ; les places des atomes étant établies par des arguments chimiques [2] nous avons voulu déterminer le signe de la charge d'un des atomes constituants. En effet, il existe une série de dérivés du chloroiodoéthylène, tel $CHCl - CHI\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$ où l'iode est trivalent, ce qui semble indiquer qu'il a une charge positive [3]. Dans ce cas la forme trans doit avoir le moment électrique le plus élevé, puisque le chlore négatif est alors plus éloigné de l'iode positif, tandis que la forme cis doit avoir un moment plus faible, les deux atomes étant plus rapprochés. Le résultat doit donc

(1) J. Errera, *Bull Acad. Belg.*, 1925, 163 ; J. Errera et M. Lépingle, *id.*, p. 150 ; J. Errera, *J. Phys. radium*, 6, 390 (1925).

(2) H. Van de Walle et A. Henne, *Bull. Soc. Chim. Belg*, 34, 399 (1925) et 35, 29 (1926).

(3) Pour l'iode positif cf. par exemple Fr. Ephraïm-Anorg, Chem, p. 294, Leipzig, Steinkopff, 1922.

être inverse de celui où les deux substituants sont identiques et de même charge ; c'est en effet ce que nos expériences ont prouvé (1).

2° Comme second exemple, nous citerons les travaux de SÄNGER sur les dérivés $C\,Cl^4$, $C\,Cl^3\,H$, $C\,Cl^2\,H^2$, $C\,Cl\,H^3$ et $C\,H^4$. SÄNGER a montré que le $C\,Cl^4$ et le $C\,H^4$ n'ont pas de moment électrique, tandis que les dérivés intermédiaires ont un moment électrique croissant, comme le faisait prévoir la connaissance de la formule de constitution et le signe de la charge des atomes constituants (2).

3° Enfin, nous parlerons des dérivés bisubstitués du benzène. Dans le cas des divers dérivés dihalogénés, comme par exemple $C^6\,H^4\,Cl^2$ nous avons montré (3) que les dérivés ortho, où les deux halogènes chargés négativement sont les plus proches, avaient un moment électrique élevé, les dérivés méta un moment électrique inférieur et enfin les dérivés para, où les deux substituants négatifs sont opposés l'un de l'autre dans le noyau benzénique, ont un moment électrique nul, la molécule étant donc non polaire ; voilà encore un exemple où la connaissance du signe de la charge des atomes vient confirmer la place qui leur est attribuée dans la molécule et par le fait même, vient légitimer l'hypothèse de DEBYE de l'existence des molécules polaires (4). Comme dans le cas du chloro-iodo-éthylène, on peut, connaissant le moment électrique de la molécule et la place des atomes constituants, en déduire le signe de la charge des divers atomes ou groupement d'atomes substitués dans le benzène. J. WILLIAMS (5) a pris comme exemple le nitro-toluène où les deux substituants ont une action électrique opposée l'une à l'autre ; il a trouvé que le moment électrique le plus élevé revenait à la forme para, où les deux substituants de signe opposé sont les plus éloignés, tandis que la forme ortho, où les substituants sont les plus rapprochés, a le moment électrique le plus faible, le dérivé méta ayant un moment intermédiaire. Une comparaison systématique des divers dérivés du benzène, permettra ainsi de tirer des conclusions quant à l'action électrique relative des groupements substitués.

La comparaison du moment électrique de certains composés de

(1) J. ERRERA, *Physik. Z.*, **29**, 629, (1928).

(2) R. SANGER, *Physik. Z.*, **27** 556, (1926).

(3) J. ERRERA, *C. R.*, **182**, 1623 (1926) et *Physik. Z.*, **27**, 764 (1926).

(4) Remarquons également ,cf. J. ERRERA, *Physik. Zeitsch.*, **27**, 768 (1926), que les mesures viennent infirmer les théories « polaires » du Benzène où l'on suppose que les radicaux liés au noyau benzénique ont alternativement des charges positives et négatives.

(5) J. W. WILLIAMS, *Physik. Z.*, **29**, 174, 1928.

constitution très semblable, peut nous donner un aperçu de l'état de déformation de la molécule. Ainsi pour les dérivés disubstitués du benzène, on admet que les deux substituants ortho sont à 60°, les deux méta à 120° l'un de l'autre. Dans le cas de deux substituants identiques et ayant donc même charge électrique, le rapport du moment électrique du dérivé ortho au dérivé méta, devrait être toujours le même et valoir $\sqrt{3} = 1.73$. Or, pour l'ortho-dichlorobenzène, nous avons trouvé comme valeur 1.65, pour le diiodobenzène 1.31 ; les autres substituants halogénés donnant des valeurs intermédiaires. Ce rapport semble indiquer que la déformation du noyau benzénique va en croissant avec le poids atomique des substituants. L'étude des spectres d'absorption ultra-violets de ces mêmes corps à l'état de vapeur, confirme la chose [1].

B) Avant d'exposer le second point ,nous rappellerons sommairement quelques notions sur les différentes polarisations qui nous permettent de calculer la valeur du moment électrique d'une molécule.

La vitesse de phase d'une onde électro-magnétique venant du vide et traversant un milieu matériel, est modifiée ; on dit que l'onde est réfractée. Sous l'influence du champ électrique et magnétique, le milieu matériel est polarisé et l'indice de réfraction, ce terme étant pris dans le sens le plus général, quelle que soit la fréquence de l'onde incidente, est une mesure de cette polarisation. La polarisation est le moment électrique moyen résultant par unité de volume. Sa valeur varie généralement avec la fréquence ; en effet, quand la fréquence de l'onde incidente est réduite, de nouveaux groupes d'éléments constitutifs peuvent concourir à la polarisation (pour parler schématiquement) et on distingue ainsi expérimentalement une polarisation molaire, due aux électrons $P_E = \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2}\frac{M}{d}$, une polarisation due à la somme des effets électroniques et atomiques, $P_E + P_A = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{M}{d}$. Cette dernière polarisation constitue la polarisation totale (P) pour les milieux dont les molécules sont non polaires. Dans le cas des molécules polaires, il vient s'ajouter une polarisation due aux dipoles permanents $P = P_E + P_A + P_P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{M}{d}$ [2]. Les molécules polaires sont le plus souvent associées [3]. Il faut alors distinguer entre la polarisation molaire

[1] J. ERRERA, et V. HENRI, *J. Phys. radium*, **9**, 205 et 249 (1928).
[2] L. EBERT, *Z. phys. Chemie*, **113**, 1, (1924) ; **114**, 420 (1925).
[3] P. DEBYE, *Handbuch der Radiologie*, *l. c.*

totale P qui correspond à l'état liquide et donne un effet global comprenant l'effet dû à l'association, et la polarisation molaire infinie $P_\infty = P_E + P_A + P_{\mu_\infty}$ qui correspond au milieu lorsqu'il n'est pas associé. Cette valeur de P_∞, si l'on veut continuer à faire des mesures sur le corps à l'état liquide, se trouve expérimentalement en extrapolant les mesures faites dans des solutions diluées dans un milieu non polaire (1).

Nous montrerons à un autre endroit qu'il faut distinguer entre l'association dipolaire due à l'action des dipolespermanents et l'association non polaire qui trouve son origine dans les forces de van der Waals. Ces deux associations peuvent s'ajouter pour former l'association totale.

Les mesures de polarisation ne permettent de mesurer quantitativement que l'association dipolaire. En effet, l'association non polaire des éléments constitutifs provoquant la P_E et la P_A ne modifie que peu leurs valeurs : même l'association des atomes pour former les molécules, qui est due à des forces plus grandes que celles qui provoquent les associations moléculaires, n'affecte que peu les polarisations électroniques des atomes constituants : on sait que la P_E appelée aussi la réfraction molaire d'une molécule est le plus souvent la somme des P_E des atomes (des réfractions atomiques) (2).

Nous ne traiterons ici que de l'association dipolaire.

Du point de vue expérimental, nous avons montré dans des travaux antérieures que les milieux dont les molécules sont non polaires, du point de vue des mesures de polarisation, ne sont pas associés ; pour eux la polarisation totale est presque toujours la même à l'état liquide et en partant des valeurs en solution diluée dans un autre liquide non polaire. Ce fait est établi pour une série de corps (3) ; la comparaison des valeurs trouvées par Williams en solution diluée (4) et à l'état pur, confirme également la chose. Les légers écarts observés sont dûs à l'association non polaire qui vient modifier faiblement les P_E et les P_A (Cf ci-dessus).

Nous proposons de mesurer le degré d'association dipolaire y par le rapport $\frac{P_{P\infty}}{P_P}$. En effet, lorsque $P_P = P_{P\infty}$ le degré d'associaton dipo-

(1) P. Debye, *Handbuch der Radiologie*, *l. c.*

(2) Voir J. Errera, *Polarisation diélectrique*, Presses Universitaires, Paris 1928, où sont exposées les explications de certaines irrégularités qui d'ailleurs n'affectent pas la portée globale de cette affirmation.

(3) J. Errera, *Polarisation diélectrique*, *l. c.*

(4) J. Williams, *l. c.*

laire y (donc le rapport du poids moléculaire expérimental au poids moléculaire théorique) vaut 1 ; lorsque $P_P = 0$ le degré d'association est infini, ce qui veut dire que les dipoles permanents neutralisent leur effet et que la polarisation totale se ramène à $P_E + P_A$.

Malheureusement nous ne connaissons pas encore les valeurs exactes de $P_E + P_A$, ce qui fait que lorsque la valeur de P_P est petite, les valeurs de y peuvent être entâchées d'erreurs grossières. En effet, pour connaître la valeur de $P_E + P_A$ correspondant à l'état liquide pur, donc la valeur qu'il faut soustraire de P il faudrait connaître les valeurs de l'indice dans l'infra-rouge lointain ([1]). Comme valeur rapprochée de $P_E + P_A$, on peut prendre la valeur de P_E qui est évidemment trop faible ou celle de la polarisation totale à l'état solide qui se rapproche déjà fortement de la valeur exacte de $P_A + P_E$ à l'état liquide, mais qui peut cependant en différer puisqu'à l'état solide les distances intermoléculaires sont différentes de l'état liquide, ce qui peut entraîner une différence dans la polarisation mutuelle des molécules. De plus, la valeur de $(P_E + P_A)_\infty$ de la solution diluée, donc la valeur qu'il faut soustraire de P_∞ peut être différente de celle à l'état pur ; les distances entre les atomes étant plus grandes ([2]). Pour ces motifs nous proposons de mesurer provisoirement l'association dipolaire par le rapport $y' = \frac{P_\infty}{P}$ lorsque la valeur de P_P est petite.

Le tableau suivant donne des valeurs du degré d'association, y, et du moment électrique correspondant, μ, ce dernier calculé d'après les mesures en solution diluée. Wo. Ostwald ([3]) a fait ressortir qu'il fallait distinguer entre le moment électrique « réel » de la molécule prise isolément que l'on calcule en partant de la valeur de $P_{P\infty}$ et le moment qu'il appelle « massique » qui se détermine en partant de la valeur de P_P et qui est une mesure du champ électrique à l'intérieur du milieu liquide pur. Le moment réel de la molécule est la grandeur qui intéresse surtout les physiciens ; elle est indépendante de la température, tandis que le moment massique dépend, lui, de la température et peut expliquer certains phénomènes physico-chimiques, comme l'a montré également Wo. Ostwald. La grandeur y représentant le degré d'association des dipoles dans le liquide pur, est donc aussi

([1]) Nous comptons d'ici peu effectuer ces mesures.

([2]) En effet la valeur de P_A, par exemple, à l'état gazeux est plus forte qu'à l'état liquide : cf. *Polarisation diélectrique*, l. c.

([3]) Wo. Ostwald, *Kolloid Z.*, **45**, 56, 114 et 331 (1928).

égale au rapport du moment électrique « réel » au moment électrique « massique ».

TABLEAU I (1)

Substances	$\mu \times 10^{18}$	y	$P_{P\infty}$	P_P	$P_E + P_A$ liq. pris égal à
$(CH^3)^2SO^4$	3.27	5.62	227	34.36	
$C^6H^5NO^2$	3.7	5.31	296	55.69	$P_E + P_A$ solide.
H^2O	1.70 (2)	1.8	60 (2)	13.4	id.
$(CH^3)^2CO$	2.70 (2)	3.23	154 (2)	47.7	P_E .D
o-$C^6H^4Cl^2$	2.24	2.42	106	43.87	$P_E + P_A$ solide.
Paraazoxyanisol	2.3	2.16	108 (1) et (4) 20°	50 à 120°	id.
$C^2H^2Cl^2$ cis	1.85	2.03	64	31.54	id.
C^2H^2ClBr cis	1.54	1.88	51	27.17	$P_E + P_A$ solide.
o-$C^6H^4J^2$	1.63	1.87	55	29.36	id.
CH^3COOCH^3	1.67 (2)	1.75	60 (2)	34.3 (3)	P_E .D
m-$C^6H^4J^2$	1.01	1.72	37.2	21.60	$P_E + P_A$ solide
C^6H^5Cl	1.55 (2)	1.65	51.8 (2)	31.5 (3)	P_E .D
$CH^3COOC^2H^5$	1.74 (2)	1.64	64.8 (2)	39.5 (3)	P_E .D
m-$C^6H^4Cl^2$	1.37	1.59	40	25.20	$P_E + P_A$ solide.
$C^2H^2Cl^2$ trans	1.27	1.54	33.4	21.07	P_E .D
$C^2H^2J^2$ cis	0.75	1.41	12	8.53	id
$C^2H^2Br^2$ cis	1.22	1.36	31.4	23.08	id.
$CHCl^3$	1.74	1.31	26.2	20	id
m-$C^6H^4Br^2$	1.22	1.25	30.8	24.66	id.
$(C^2H^5)^2O$	1.22	1	31.9	31.9	P_E D.

(1) Les mesures sans numéro sont les mesures de l'auteur ; les valeurs de y sont valables pour 20-25°

(2) J. WILLIAMS, *l. c.*

(3) Wo. OSTWALD, *l. c.*

(4) EBERT et VON HARTEL, *Physik. Z.* 28, 788, 1927.

Les valeurs de y doivent également être calculées pour toute la gamme des concentrations depuis la solution infiniment diluée jusqu'au corps pur pour que l'on puisse se rendre compte de l'allure du phénomène dans son ensemble. Nous traiterons à un autre endroit les cas comme l'alcool éthylique (déjà décrit par Debye dans son article du Handbuch, *l. c.*) où les valeurs de la polarisation du corps polaire dissous passe par un maximum pour une certaine concentration, ce qui entraîne une valeur minimum pour y correspondant. Le tableau suivant donne en fonction de la concentration molaire en pourcent (C) la variation de y pour le sulfate diméthylique à 20° dissous dans le benzène, la valeur de $P_{P\infty}$ étant 227.

Tableau II

C	P_p	y
0	227	1
0,094	211	1,07
0,19	156,5	1,45
0,38	99,6	2,28
0,58	67,1	3,38
0,79	46,8	4,85
0,894	40	5,68
1	34,36	6,62

La température a pour effet de diminuer le degré d'association dipolaire ; c'est un phénomène tout à fait général. Ci-dessous, calculées d'après les valeurs de C. P. Smyth, les valeurs de y pour le chloro-benzène depuis — 50 jusque + 60° (1).

Tableau III

T	P_p	$P_{p\infty}$	y
— 50	32,13	65,8	1,99
— 30	30,50	57,8	1,90
— 10	29,68	54,3	1,83
+ 10	28,86	50,3	1,74
+ 30	28,20	45,8	1,62
+ 60	27,45	42,8	1,56

DISCUSSION

M. Antonoff. — Dans un travail publié dans le *Verh. Schweiz Phys. Ges.*, il y a quelque temps, Debye attribue les forces de Van der Waals à la polarisation. Cela ne veut-il pas dire que les molécules deviennent dans tous les cas polaires ?

M. Marinesco. — 1. Il me semble que même en absence d'une onde électromagnétique (ou en absence d'un champ extérieur), une molécule déformable, sans dipôle permanent, peut très bien avoir un moment induit du fait qu'elle se trouve en présence d'une autre

(1) C. P. Smyth, *id.*, en collab. ; S. O. Morgan et J. C. Boyce, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 1536, (1928).

molécule possédant un moment permanent. Dans ce cas on ne peut pas avoir additivité rigoureuse dans les polarités. On sait en effet, qu'il y a des modifications progressives dans le spectre d'absorption de la même substance quand on la dissout dans des solvants des moments permanents de plus en plus forts, ce qui nous oblige à admettre que les orbites électroniques (donc les déformabilités) sont affectées.

2. Il résulte, d'après l'exposé et les travaux de M. ERRERA, que, si l'on congèle un liquide polarisé à l'état permanent, on bloque les dipôles et l'on provoque ainsi une chute brusque de la constante diélectrique. Les ions produisent le même effet dans l'eau. La constante diélectrique en haute fréquence d'un liquide polarisé, placé d'avance dans un champ électrique, diminue quand l'intensité de ce champ augmente, puisqu'on impose une anisotropie de plus en plus forte aux dipôles qui ne répondent plus aux oscillations de haute fréquence (HERWEG).

Donc tout blocage ou freinage des dipôles produit une chute du pouvoir inducteur. *C'est là un moyen très simple pour étudier les phénomènes d'adsorption.* Un dipôle adsorbé, ayant son orientation imposé se trouve soustrait à l'influence d'un champ extérieur au milieu. On n'a qu'à appliquer une méthode des « trous dans l'eau ».

J'ai étudié ainsi quelques colloïdes hydrophiles, qui adsorbent très bien l'eau : la méthémoglobine, la gomme arabique et l'amidon soluble.

Si on suppose autant de trous dans l'eau qu'il y a de micelles par cm³, et qu'on remplit avec la substance dissoute entourée d'une couche d'eau *diélectriquement saturée* ($\varepsilon = 2$, dipôles bloqués). Il est évident que ces trous ne sont pas nécessairement sphériques, ils peuvent avoir n'importe quelle forme [1]. Si la substance dissoute n'a pas des moments permanents et son pouvoir inducteur à l'état solide est plus petit que celui du solvant on doit avoir :

$$\varepsilon = \varepsilon_0(1 - \varphi_\varepsilon) + \varepsilon_1(\varphi_\varepsilon - \varphi_s) + \varphi_s\varepsilon_s \qquad (1)$$

ε, ε_0, ε_1, ε_s, étant les constantes diélectriques ; de la solution ; de l'eau liquide (dipôles libres, $\varepsilon_0 = 80$) ; de l'eau solide (dipôles bloqués, $\varepsilon_1 = 2$) ; de la substance solide. On peut donc déterminer le volume

$$\varphi_\varepsilon = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon + \varphi_s(\varepsilon_s - \varepsilon_1)}{\varepsilon_0 - \varepsilon_1},$$

qu'occupe l'ensemble rigide formé par les micelles plus l'eau absorbée, dans l'unité de volume. Cette relation se trouve en bon

[1] Et c'est là le grand intérêt de la méthode.

accord avec les mesures de pouvoir inducteur spécifique des solutions de lévulose et dextrose faites par FÜRTH [1], en tenant compte que φ_3, peut être déterminé dans le cas des vraies solutions par l'application des lois hydrodynamiques [2] d'EINSTEIN sur la viscosité

$$\eta_i = \eta_0(1 + 2{,}5\varphi_\varepsilon) \tag{2}$$

ou sur la diffusion.

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta_i\rho_\varepsilon} \tag{3}$$

ρ_ε étant le rayon de l'ensemble rigide.

J'ai trouvé, par l'application de (1), $\lambda = 6$ m. 50, que le gramme de colloïde hydrophile à l'état solide, fixe en solution [3] :

Le méthémoglobine	34 cm³ d'eau
L'amidon soluble	8 »
Gomme-arabique	4 »

On a ainsi des indications utiles pour la connaissance de la structure de la micelle hydrophile. Mais la méthode peut s'appliquer aussi bien aux solutions quand il n'y a pas de moments permanents.

Bref, il me semble que si l'on veut comprendre et connaître la structure, non seulement des liquides purs, mais des solutions, il faut faire attention aux propriétés diélectriques du solvant et du corps dissous.

(1) *Ann. Physik.* **70**, p. 63 (1923).
(2) MARINESCO, *J. Chim. Phys.*, **24**, 573 et 593 (1927).
(3) Communication à la Société Chimie-Physique, Séance du 13 juin 1928.

PARAMAGNÉTISME ET STRUCTURE DES ATOMES COMBINÉS

PAR M.

B. CABRERA (Madrid)

RÉSUMÉ. — Lorsqu'on passe des systèmes simples constitués par les atomes en liberté, aux systèmes plus complexes représentés par les molécules, il ne suffit pas de renoncer à l'idée de la rigidité des atomes, mais encore faut-il que l'esprit soit ouvert à l'adoption de nouveaux principes de la mécanique atomique.

Le matériel d'expérience réuni jusqu'à ce jour, prouve que le paramagnétisme provient de l'existence, à l'intérieur de l'atome, de configurations électroniques imparfaitement saturées. Ces configurations ont, d'après la mécanique quantiste, un moment magnétique défini, et dont l'unité naturelle est le magneton de BOHR. Or, par la formule de LANGEVIN, dont la validité théorique a été reconnue, on arrive à des valeurs expérimentales qui contredisent la théorie, mais que, par contre, confirment l'existence du magneton de WEISS, celui-ci n'ayant pas, jusqu'à l'heure actuelle, d'interprétation théorique satisfaisante.

La discussion du problème suggère que le magneton de WEISS, dénonce l'existence d'un nouveau principe qui règle les configurations des atomes, lorsque ceux-ci se combinent pour former les molécules. Il est presque certain, également, que de ce même principe dépend le problème de la valence chimique, dont l'interprétation actuelle est par trop simple. La liaison des atomes se faisant par une espèce d'assemblage de leurs couches superficielles, on n'est pas en droit de parler de la valence d'un seul atome. Le caractère général de certains faits s'explique par les analogies dans la structure des atomes, qui se traduisent dans la classification périodique, et par l'existence du principe sus-mentionné. L'étude du paramagnétisme prend, de la sorte, une plus grande importance.

En comparant les moments magnétiques expérimentaux et théoriques, on peut apprécier jusqu'à quel point se trouve modifiée l'organisation des atomes par les liaisons chimiques. La valeur très rapprochée des deux moments chez les terres rares prouve, que la déformation produite est peu profonde, malgré qu'elle soit très intense dans la surface (familles du fer, du palladium et du platine). A cet égard, les complexes inorganiques ont un intérêt tout particulier. La théorie établie par SIDGWICK, qui suppose la création de nouvelles couches ou étages électroniques dans l'atome noyau du complexe, offre plusieurs difficultés, notamment du point de vue magnétique.

L'influence de l'entourage d'un atome sur celui-ci, se traduit également par la constante Δ de la loi de CURIE-WEISS. Dans cette constante n'apparaissent pas les changements de valeur du moment magnétique, mais seulement la probabilité qui corresp ond à chacune des positions possibles de l'axe du dit moment. Quand on oensidère la variation en fonction des deux facteurs, on voit clairement que les changements proviennent de l'atome paramagnétique et de la molécule où il interviennent. Toutefois, il faut dire, que nous sommes bien loin encore d'une véritable interprétation du phénomène.

---

1. Introduction. — Pendant la première époque de la théorie atomique on a considéré les atomes comme des corps rigides, dont chacun reste identique à lui-même quelle que soit la molécule où il intervient. Au fond des conceptions actuelles il reste encore de cette vieille notion beaucoup plus que ce qui est compatible avec la structure de l'atome, telle qu'a été formulée à la suite de RUTHERFORD et BOHR.

Aussi bien, du point de vue, que nous pouvons déjà dire classique, suivant lequel les électrons gravitent autour du noyau, que pour la Mécanique ondulatoire extrême, qui dissous les électrons dans un système d'ondes stationnaires remplissant l'espace occupé par l'atome, il est évident que la structure atomique doit être assez différente pour les atomes isolés que pour les atomes intervenant dans la formation des molécules, liés les uns aux autres par la valence chimique. Évidemment on peut déjà prévoir, que dans le premier cas, la symetrie centrale du système permet de simplifier la théorie et on comprend tout de suite qu'il n'ait pas été excessivement difficile de débrouiller certains détails de l'organisation atomique, moyennant l'étude des spectres qu'ils émettent à l'état de vapeur.

La théorie des systèmes beaucoup plus compliqués, tels que sont

les molécules, reste encore dans un état si embryonnaire, qu'on n'est pas même certain d'avoir trouvé la bonne route à suivre pour interpréter les phénomènes qu'y se produisent. *A priori* on comprend déjà, qu'au moment où deux atomes sont mis en contact, leurs couches électroniques doivent se perturber d'autant plus profondément qu'elles sont plus superficielles, mais ce qui est difficile c'est de trouver les lois précises de cette perturbation. Au point de vue empirique la très petite sensibilité des spectres de rayons X pour l'état de combinaison des atomes, vient nous apprendre que les niveaux atomiques plus profonds restent presqu'invariables ; mais, même pour le niveau K, on a pu mesurer [1] de petites changements dans la longueur d'onde des lignes spectrales, qui suffisent pour confirmer la réalité des perturbations. En outre, les phénomènes de ZEEMAN et de STARK montrent comment les champs électromagnétiques, même faibles, peuvent modifier la configuration de la surface de l'atome, où se trouve l'origine du spectre ordinaire. Tout cela signifie que la perturbation produite sur chaque étage des atomes liés chimiquement augmente rapidement, dès les premières couches électroniques jusqu'à la surface. La presque invariance des couches profondes, que je viens de signaler, a une influence assez grande sur la structure superficielle pour permettre d'interpréter la classification périodique moyennant la théorie déduite de l'étude des spectres. Celle-ci est, à mon avis, la vraie signification du principe de pénétration des orbites de BOHR, qui fait voir dans ces couches-là une espèce de carcasse qui fixe, jusqu'à un certain point, les orbites plus superficielles.

La réalité des déformations des atomes produites par ces actions mutuelles a été déjà mise en évidence par FAJANS [2] et ses collaborateurs, dans le cas bien simple des ions, se limitant en outre à la polarisation déterminée par le champ électrique. La simplicité de ce type de déformation a fait oublier un peu que le problème réel est beaucoup plus compliqué, à cause du mouvement des électrons et des champs magnétiques qu'ils produisent. On a prétendu même, que la valence chimique se réduit à des actions électrostatiques, comme c'est le cas pour la théorie de KOSSEL [3] et aussi, bien que d'une façon plus indirecte, pour celles qui ont été dérivées de l'idée des électrons appartenant simultanément à deux atomes, (LEWIS [4] et LANGMUIR).

[1] M. SIEGBAHN, *Spektroscopie des Rontgenstrahlen*, p. 137.
[2] *Z. Krist.*, **61**, 18 (1925) ; **66**, 321 (1927).
[3] *Ann. Physik*, **49**, 229 (1916).
[4] *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 762 (1916).

A notre avis, la valence est quelque chose de plus complexe, dont l'origine est en rapport avec la stabilité des nouvelles configurations dynamiques des électrons superficiels produites à cause des perturbations mutuelles des atomes en contact. Il est évident que les détails de cette configuration et le degré de sa stabilité dépendront de la structure des atomes qui interviennent, de sorte que strictement parlant la valence n'est pas une propriété de chaque élément isolé, mais de l'ensemble des atomes liés. Si les faits empiriques autorisent apparemment à parler de la valence d'un atome, c'est premièrement à cause des rapports structuraux mis en évidence par la classification périodique, d'après lesquels doivent se produire des conditions semblables si nous substituons à un atome un quelconque de ses homologues. Il n'est pas moins important de considérer comme indubitable l'existence d'un principe dynamique, à présent inconnu, limitant les configurations possibles au contact des atomes, lequel donne à la valence sa discontinuité typique, parce que son intervention élimine les légères modifications qui devraient correspondre aux substitutions mutuelles des atomes homologues. Il faut encore ajouter qu'un tel principe ne s'applique pas uniquement aux configurations pour lesquelles les atomes sont liés chimiquement, mais à toute espèce de perturbation causée par les actions mutuelles.

Pour éclaircir les détails de ces modifications de la structure des atomes, on doit analyser les propriétés physiques qui dépendent surtout des systèmes électroniques superficiels, et il est bien naturel de commencer par les spectres, parce que cette méthode a été celle avec laquelle on a obtenu les résultats les meilleurs pour la connaissance des atomes isolés. Pour le cas que nous intéresse, c'est le spectre de bande qui peut nous donner des indications les plus précises, parce que son origine moléculaire est bien connue ; mais sa grande complexité, même après élimination des effets produits par la rotation de la molécule complète et des vibrations de leur atomes, empêche d'aller très loin dans le déchiffrement des spectrogrammes. Les cas où cette méthode a commencé a donner des résultats satisfaisants se rapportent à des molécules avec des électrons qui jouent le rôle des électrons de valence dans des atomes des premières colonnes du tableau périodique. Cette similitude provient du fait, que la configuration constituée par ces électrons reste la même si nous substituons l'ensemble du noyau atomique et des électrons qui leur restent respectivement liés, par la charge électrique totale, concentrée dans le centre de gravité du système.

Évidemment les bandes de cette espèce ne peuvent rien nous

apprendre sur les organisations engendrées à la surface de chaque atome par les actions des atomes voisins, où se trouve certainement l'origine des liaisons chimiques. Il est bien probable que pour obtenir des données empiriques sur cette question, par la méthode spectroscopique, il faut faire appel à la région spectrale intermédiaire entre l'ultraviolet ordinaire et les rayons X, dont nous avons encore une connaissance assez limitée.

Il va sans dire, que celles que nous avons déjà sont absolument insuffisantes pour appuyer une théorie des perturbations produites par les actions mutuelles des atomes sur leur structures respectives. Nous ne sommes pas même en état de savoir si la Mécanique quantique créée pour interpréter la radiation des atomes isolés, suffit à éclaircir le problème beaucoup plus compliqué de la dynamique de la molécule. Il est possible, et nous le croyons très probable, qu'un nouvel postulat doive s'ajouter à ceux qu'ont été le point de départ. Du moins, il faut que notre esprit reste ouvert à cette possibilité.

Il y a sans doute d'autres méthodes susceptibles de nous aider dans la construction du chapitre de la Dynamique moléculaire qui nous intéresse ; mais parmi celles-ci il ne faut pas compter l'étude du coefficient diélectrique et des autres coefficients physiques en rapport avec lui, parce que les déformations qui y interviennent sont statiques. Au contraire nous croyons que les propriétés magnétiques, sont tout-à-fait indiquées, peut être encore mieux que le spectre, puisqu'elles nous donnent des constantes caractéristiques des organisations électroniques sans les détruire.

Dans ce mémoire nous allons nous limiter au cas du paramagnétisme, parce que les résultats obtenus jusqu'à aujourd'hui donnent déjà des indications intéressantes à propos du problème en question, peut-être à cause du petit nombre d'éléments où ce phénomène se présente.

2. Paramagnétisme et structures des atomes. — Il ne paraît pas contestable, à présent, que les régularités du tableau périodique sont la conséquence de la formation ordonnée des couches électroniques de l'atome. A chacun des périodes correspondent une de ces couches dont l'organisation est donnée dans le tableau I, qui contient les noms des couches : K, L,..... ; les groupes dont chacune est divisée, les nombres quantiques correspondants n, l et j de chaque électron, et dans la dernière ligne le nombre d'électrons qui saturent le groupe respectif. Mais la correspondance des couches avec les périodes n'est pas parfaite, comme cela est montré clairement par le tableau II.

Tableau I

Couches	Groupes						
	$l=0,\ j=\frac{1}{2}$	$l=1,\ j=\frac{1}{2}$	$l=1,\ j=\frac{3}{2}$	$l=2,\ j=\frac{3}{2}$	$l=2,\ j=\frac{5}{2}$	$l=3,\ j=\frac{5}{2}$	$l=3,\ j=\frac{7}{2}$
$n=1$ K	K_{11}						
$n=2$ L	L_{11}	L_{21}	L_{22}				
$n=3$ M	M_{11}	M_{21}	M_{22}	M_{32}	M_{33}		
$n=4$ N	N_{11}	N_{21}	N_{22}	N_{32}	N_{33}	N_{43}	N_{44}
$n=5$ O	O_{11}	O_{21}	O_{22}	O_{32}	O_{33}		
$n=6$ P	P_{11}	P_{21}	P_{22}				
$n=7$ Q	Q_{11}						
Nombre des électrons du groupe....	2	2	4	4	6	6	8

On voit que les couches M, N, O ne se complétent pas dans les périodes 3e, 4e et 5e, puisque les groupes M_{33} et M_{33} viennent s'intercaler entre N_{11} et N_{21} dans la période 4e, exactement pour les éléments Sc-Cu qui forment la famille du fer. De même les groupes N_{32}, N_{33} sont constitués dans la famille Y-Pd, nommée du palladium ; O_{32}, O_{33} dans la famille La-Au, ou du platine, et N_{43}, N_{44} dans les éléments des terres rares. Ladenburg [1] a été le premier à signaler le paramagnétisme comme une propriété typique de ces quatre familles, qu'on appelle fréquemment de transition.

Tableau II

Périodes	Groupes formés
Première	K_{11}
Deuxième	L_{11} L_{21} L_{22}
Troisième	M_{11} M_{21} M_{22}
Quatrième	N_{11} $\boxed{M_{32}\ M_{33}}$ N_{21} N_{22}
Cinquième	O_{11} $\boxed{N_{32}\ N_{33}}$ O_{21} O_{22}
Sixième	P_{11} $\boxed{\boxed{N_{43}\ N_{44}}\ O_{33}\ O_{33}}$ P_{21} P_{22}
Septième	Q_{11}

[1] *Z. Elektrochem.*, **26**, 263 (1920).

Si l'on cherche attentivement l'explication de ce fait empirique, on arrive tout de suite à considérer *le moment magnétique comme trouvant son origine dans une asymétrie des groupes électroniques non saturés*. Mais, si un pareil principe est exact le paramagnétisme devrait être une propriété plus générale. En effet, les groupes du type X_{11} ne sont saturés que dans les colonnes II_a et II_b du tableau de MENDELEJEFF, et ceux des types X_{21} et X_{22} respectivement dans les colonnes IV_b et O ; de façon que les éléments placés aux colonnes I_a, I_b ; III_b ; V_b, VI_b, VII_b, devraient présenter une telle propriété. Pour les éléments dans lesquels il a été possible d'appliquer la méthode expérimentale de STERN et GERLACH, et en particulier pour ceux des colonnes I_a et I_b, il n'y a pas de doute sur l'exactitude de cette conséquence du principe en question ; mais dans la plupart des cas la configuration empirique est difficile à connaître, parce que, étant donné que la couche magnétogène est superficielle, elle est profondément modifiée dans les atomes combinés, ou tout simplement engagés dans un réseau cristallin, ou même transformée par la formation des ions, soit à cause de la cession des électrons de valence, soit à cause de la captation de ceux qui sont en liberté dans son voisinage.

3. Déduction des moments atomiques. — Il est logique de chercher l'interprétation du moment magnétique de l'atome dans la Mécanique nouvelle, telle qu'elle vient d'être constituée. En effet, elle donne pour unité de ce moment

$$M_B = \frac{eh}{4\pi mc},$$

où h est la constante de PLANCK, c la vitesse de la lumière et $\frac{e}{m}$ la charge spécifique de l'électron. Cette unité s'appelle *le magnéton* de BOHR. En ce qui concerne le moment d'un atome quelconque il vient donné par la formule

$$\mu = gJ\mu_B, \tag{1}$$

où g est le facteur de LANDÉ et J le vecteur résultant de L (obtenu par sommation géométrique des l de chaque électron) et S (somme algébrique des $s = \pm \frac{1}{2}$ respectives). Pour les groupes électroniques saturés, X_{pq}, $L = 0$, $S = 0$, de sorte que $J = 0$ et $\mu = 0$, d'accord avec ce que nous avons dit dans l'alinéa précédant ; mais il faut que la

formule (1) donne aussi la valeur empirique du moment magnétique pour les cas où $J \neq 0$.

Il n'y a qui la méthode de STERN-GERLACH que puisse nous donner directement la valeur de μ. Les résultats plus précis, correspondants aux éléments de la colonne I_b, et aussi de la I_a, conduisent au magnéton de Bohr, avec une erreur estimée de 10 %.

La mesure de la susceptibilité magnétique, χ, est beaucoup plus simple et certaine, mais son rapport avec μ n'est pas évident. A une époque où la Mécanique statistique classique n'avait pas encore été mis en faute, LANGEVIN (1) a trouvé pour ce rapport

$$\chi_a = \frac{N}{3kT}\mu^2, \tag{2}$$

où χ_a représente la susceptibilité atomique, n et k les constantes de AVOGADRO et de BOLTZMANN, T la température absolue. Après l'intervention des *quanta* le raisonnement de LANGEVIN n'était pas soutenable, mais récemment VAN VLECK (2) et L. BRILLOUIN (3) viennent de retrouver la même formule (2) au moyen de la nouvelle Mécanique quantique. Il faut seulement prendre pour le moment

$$\mu^2 = g^2 J(J+1)\mu^2. \tag{3}$$

Cependant, LANGEVIN met à la base de sa théorie la liberté de rotation des corps qui portent le moment élémentaire μ, hypothèse uniquement justifiable au point de vue physique pour les gaz, bien que, depuis P. CURIE (4) l'expérience a constamment donné pour la loi de variation thermique de χ_a

$$\chi_a T = C_a,$$

qui n'est que la formule (2) de Langevin, ou plutôt

$$\chi_a(T + \Delta) = C_a, \tag{4}$$

proposée par WEISS et valable pour des corps solides ou liquides de toute espèce dans la plupart des expériences.

En ce qui concerne la validité des raisonnements de VAN VLECK et de L. BRILLOUIN, il est plus difficile de formuler une conclusion, parce que le moment dynamique a une signification plus étendue que celle qui correspondrait à la simple rotation.

(1) *Ann. phys.*, **5**, 70 (1905).
(2) *Phys. Rev.*, **29**, 727 ; **30**, 31 (1927) ; **31** 587 (1928)
(3) *J. Phys., Radium*, **8**, 74 (1927).
(4) *Œuvres*, p. 276.

Dans un mémoire, en collaboration avec PALACIOS [1], nous avons obtenu une loi théorique, dont (4) représente une première approximation, en admettant à la base de nos raisonnements l'hypothèse d'une désorganisation des couches superficielles des atomes au moment des chocs produits par l'agitation thermique, suivie de sa reconstitution, aussitôt que l'éloignement survient. Puisque dans les atomes paramagnétiques ces couches ne sont pas saturées, nous pensons justifié, d'admettre, qu'il y a pour elles des configurations caractérisées par des moments égaux avec des orientations différentes relativement à l'atome, lesquelles ont des probabilités qui dépendent de l'entourage de l'atome. Celles-ci sont l'origine de la constante Δ.

Si un champ magnétique extérieur intervient, les angles (φH) plus petits ont une probabilité plus grande, déterminant une aimantation apparente, définie en première approximation par (4), avec

$$C_a = \frac{N}{3k}\mu^2(1 - l^2),$$

où $(l - l^2)$ doit être pratiquement l'unité, de sorte que C_a coïncide avec l'expression obtenue par LANGEVIN.

On a supposé implicitement, dans la théorie dont il vient d'être question, que la durée des chocs est infiniment petite par rapport au temps que nous pouvons dire du libre parcours. Cette hypothèse est admissible pour des valeurs suffisamment élevées de l'énergie de la configuration électronique, condition sûrement remplie dans les éléments des familles du fer et des terres rares, puisqu'ils suivent la loi (4). Mais le comportement magnétique des familles du palladium et du platine nous a fait voir [2], que ce n'est pas le cas général, et qu'il faut tenir compte de la diminution du nombre efficace d'atomes, au point de vue de l'aimantation apparente, à cause de la désorganisation des couches magnétogènes.

4. Le magnéton de Weiss dans les terres rares. — Le calcul de μ par la formule

$$\mu = \sqrt{\frac{3kC_a}{N}},$$

a été fait premièrement par WEISS [3], avant la formulation de la théorie de l'atome de BOHR [4]. Il a trouvé que les moments obtenus

[1] *An. Soc. Esp. de Fis. y Quim.*, **26**, 297 ; *J. Phys., Radium*, **8**, 257 (1927).
[2] *C. R.*, **185**, 246 (1927) ; *Atti Cong. Int. d. Fis. Como*, **1**, 95 (1927).
[3] *Journ. de Phys.*, 5 s. **1**, 900, 965 (1911).
[4] *Phil. Mag.*, **26**, 1, 476, 857 (1913).

de cette manière, ont tous un commun diviseur maximum $\mu_W = 18,54 \times 10^{-2}$), qu'on appelle aujourd'hui *magnéton de Weiss*, et dont l'erreur probable doit être de l'ordre du millième. Si ce magnéton est mis en rapport avec le magnéton de Bohr, dont il a été quetion auparavant, on trouve $\mu_B = 4,97\ \mu_W$.

Cette loi empirique est toute à fait en contradiction avec l'équation (3), puisque, écrite sous la forme

$$\mu = 4,97 g \sqrt{J(J+1)}\,\mu_W,$$

il est évident que

$$n_W = 4,97 g \sqrt{J(J+1)} \tag{5}$$

deviendra le plus souvent un nombre fractionnaire. D'autre part, étant donné que $g\sqrt{J(J+1)}$ est fixé par la configuration de l'atome, on peut examiner si les différences entre les deux membres de (5) peuvent s'interpréter, soit par l'incertitude sur cette configuration, soit par l'erreur possible de n_W.

Les terres rares ont donné sûrement l'exemple de la plus grande concordance entre les valeurs théoriques de n_W, calculées par Hund [1] suivant les lois déduites par l'étude du spectre, et les valeurs empiriques que nous avons obtenues [2] pour les sulfates avec huit molécules d'eau. Le tableau III donne la configuration attribuée à chaque ion ; les valeurs correspondantes de J et g qui permettent le calcul de $4,97\ g\sqrt{J(J+1)}$, et sur la dernière colonne nos résultats empiriques.

Tableau III

Cation	Configuration	J	g	n_W cal	n_W obs.
La+++	^1S	0	0	0	0
Ce+++	^2F	5/2	6/7	12,5	11,9
Pr+++	^3H	4	4/5	17,8	17,9
Nd+++	^4J	9/2	8/11	17,8	18,0
Gl	^5J	4	3/5	13,4	—
Sm+++	^6H	5/2	2/7	4,2	7,6 ?
Eu+++	^7F	0	0/0	0	13,0 ?
Gd+++	^8S	7/2	2	39,4	40,0
Tb+++	^7F	6	3/2	48,3	47,9
Dy+++	^6H	15/2	4/3	52,8	52,2
Ho+++	^5J	8	5/4	52,8	52,0
Er+++	^4J	15/2	6/5	47,7	47,0
Tu+++	^3H	6	7/6	37,6	35,8
Yb+++	^2F	7/2	8/7	22,5	21,6
Lu+++	^1S	0	0/0	0	0

[1] *Z. Physik*, **33**, 853 (1925).
[2] *Trab. Lab. Invest. fis. Madrid.*, n° **75** (1926).

De la comparaison des deux dernières colonnes on a conclu que la seule différence appréciable correspond à Eu^{+++} ; pour l'interpréter HUND croit même à la possibilité d'une autre configuration pour tous les atomes de la masse mesurée, ou une fraction d'eux. Nous avons jugé utile de refaire la détermination de n_W, cette fois sur les sulfates anhydres et les sesquioxydes, pour lesquels l'étude de la variation de température était simple. Duperier a bien voulu se charger de cette besogne, qu'il a déjà presque achevée, trouvant, à une ou deux exceptions près, l'exactitude de la loi (4), avec des valeurs de Δ dont il sera question plus tard. Pour ce qui se rapporte à n_W, qui nous intéresse à présent, nous sommes encore loin de la fin, mais les résultats déjà obtenus, consignés sur le tableau IV, nous donnent encore une fois presque la certitude de l'existence du magnéton de WEISS. Nous pouvons encore ajouter que nous avons déjà obtenu comme valeur provisoire de n_W pour Eu^{+++} 23,0, dont l'erreur n'est pas sûrement plus grande que pour les éléments contenus dans le tableau.

TABLEAU IV

Cation	Molécules	n_W obs.	n_W cal.
Gd^{+++}	Sulfate (Auer v. Welbach)	$39{,}13 \pm 0{,}09$	39,4
	Oxyde (Urbain)	$39{,}08 \pm 0{,}03$	
Tb^{+++}	Sulfate (A. v. W.)	$47{,}82 \pm 0{,}09$	48,3
Dy^{+++}	Sulfate (A. v. W.)	$52{,}05 \pm 0{,}10$	52,8
	Oxyde (U.)	$51{,}95 \pm 0{,}06$	
Ho^{+++}	Sulfate (A. v. W.)	$52{,}21 \pm 0{,}11$	52,8
	Oxyde (A. v. W.)	$51{,}85 \pm 0{,}11$	
Er^{+++}	Sulfate (A. v. W.)	$47{,}32 \pm 0{,}08$	47,7
	Oxyde (A. v. W.)	$47{,}24 \pm 0{,}10$	

Après avoir éliminé la possibilité d'erreurs expérimentales, expliquant les différences entre les deux dernières colonnes du tableau III, nous ne croyons pas que la solution puisse se trouver dans une meilleure sélection des configurations électroniques. Bien que celle faite par HUND n'ait pas à l'appui d'épreuve spectroscopique directe, la logique parfaite de son raisonnement et les valeurs des moments calculés, voisines des valeurs observées, sont autant des indices qui prouvent que HUND a tiré le meilleur parti possible de la théorie de l'atome, telle qu'elle est établie à l'heure actuelle.

5. **Le magnéton de Weiss dans la famille du fer.** — L'histoire des tentatives faites, du côté théorique, pour obtenir l'interprétation quantique des moments magnétiques des atomes de la famille du fer, est aussi bien instructive. Nous commencerons pour rappeler que les divers cations de cette famille ont donné presque toujours des nombres entiers de magnétons de Weiss, comme il a été déclaré maintes fois [1]. Dans une critique un peu superficielle de ces données empiriques, on les a attribuées à une incertitude assez grande pour se conformer avec l'identité de l'allure des courbes qui représentent les moments théoriques et expérimentaux, en fonction des nombres atomiques. Ainsi, Sommerfeld [2] dans l'hypothèse que $g = 2$, pour les atomes à l'état normal, trouve pour cette courbe deux droites à 45° sur la verticale, au voisinage desquelles viennent se placer les points empiriques, certainement avec des séparations assez fortes.

La connaissance plus parfaite des spectres n'a pas permis la généralisation de la valeur $g = 2$. D'autre part, des configurations réelles des atomes normaux, Hund a déduit une courbe des moments, représentée sur la fig. 1 par la ligne —·—·—, dont l'incompatibilité avec les données empiriques est frappante. Laporte et Sommerfeld [3] ont cru à la possibilité d'obtenir la vraie courbe, en tenant compte de la multiplicité des niveaux énergétiques, avec des différences mutuelles $\Delta\varepsilon$ assez petites, en raison de l'agitation thermique qui permet la présence simultanée des atomes dans les divers états. Pour le cas extrême, où $\frac{kT}{\Delta\varepsilon} \to \infty$, ils obtiennent la courbe à trait plein de la fig. 1, laquelle a de commun avec l'expérience qu'elle n'a qu'un seul maximum, mais que, par contre, n'est pas en accord complet avec cette dernière. Cependant on pourrait s'attendre à ce qu'une connaissance détaillée des niveaux atomiques pourrait nous donner la coïncidence cherchée. Cet espoir a été enlevé dernièrement par Laporte [4] qui, profitant des résultats spectroscopiques de Russell, a pu effectuer les calculs complets avec les valeurs représentées sur la figure par des ×, qui sont presque si éloignés de l'expérience que la courbe primitive de Hund.

Nous ne voulons pas finir cette historique sans rappeler que Bose [5] a trouvé la manière de renouveler la courbe primitive de

(1) B. Cabrera, *J. phys. Radium*, 8, 275 (1927).
(2) *Physik., Z.* 24, 360 (1923).
(3) *Z. Physik*, 40, 333 (1926).
(4) *Z. Physik*, 47, 761 (1927).
(5) *Z. Physik*, 43, 864, (1927).

Sommerfeld, certainement celle qui représente mieux les moments réels, en admettant que chaque électron ne contribue au moment atomique que par sa rotation. artifice par lequel $g = 2$ pour toutes les configurations. Mais ceci ne fait qu'ajouter cette hypothèse *ad hoc* aux défauts de la théorie de SOMMERFELD [1].

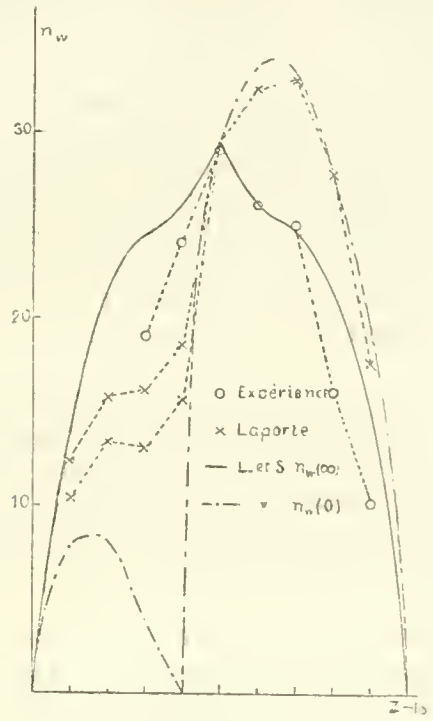


Fig. 1.

D'après ce que nous avons dit (§ 3), relativement aux propriétés magnétiques des familles du palladium et du platine, on ne peut pas obtenir actuellement des résultats certains à propos de leurs nombres de magnétons ; mais nous pouvons déjà assurer que le moment magnétique de ces atomes, au moins dans les chlorures solides, est beaucoup plus bas que celui prévu par la configuration déduite de leurs spectres. La sensibilité croissante de l'organisa-

[1] On pourrait justifier cette hypothèse à cause des liaisons qui empêchent les orbites de s'orienter, rigidité qui n'existe pas évidemment pour l'électron-toupie, mais on ne peut pas éviter dans ce cas l'application du même principe aux terres rares. D'autre part des différences inadmissibles restent toujours dans les valeurs de n_w.

tion superficielle des atomes correspondants aux familles du fer, du palladium et du platine, aux actions de l'entourage, est mise aussi en évidence par la perte progressive du caractère salin des halogénures respectifs, déjà signalée par WERNER et PFEIFFER.

6. Le paramagnétisme des atomes et leurs configurations pertubées. — L'analyse que nous venons de faire du matériel magnétique, rassemblé jusqu'à présent, a créé [1] et fortifié chez nous la conviction de ce que le magnéton de WEISS a un rapport étroit avec les configurations superficielles perturbées à cause des actions mutuelles des atomes. JOOS [2] a admis aussi que ces perturbations sont profondes, tant pour expliquer les différences entre les coefficients magnétiques empiriques des ions et leurs valeurs théoriques, que pour rendre compte de sa couleur. Mais, à notre avis, l'aspect plus important des propriétés magnétiques des atomes combinés est l'existence incontestable du magnéton de WEISS.

Nous sommes aujourd'hui fermement persuadés que son origine se trouve dans le même principe que nous avons suggéré (§ 1) devoir exister à la base de la théorie de la valence. Il n'est que très naturel d'admetre que les configurations perturbées, dont y est question, soient caractérisées par des moments dynamiques quantifiés, bien que toute rotation de l'atome soit incompatible avec la stabilité de la molécule.

En ce qui regarde la valence, sa discontinuité et sa spécificité peuvent être assurées si nous considérons que la distribution et les grandeurs des moments, coexistants dans la surface d'un atome, sont déterminés par sa propre structure et son entourage chimique. Pour ce qui se rapporte au magnétisme, les données empiriques suggèrent, que la résultante des moments en question est nulle chez les atomes qui ont tous leurs groupes électroniques saturés. Si cette condition n'est pas remplie dans l'un d'eux, elle devient le groupe magnétogène et le moment atomique croîtra d'abord avec le nombre d'électrons pour diminuer après.

Le point de vue actuel, à propos des configurations des atomes, déduites des règles de PAULI et suivant lesquelles les électrons avec les mêmes nombres quantiques n et l sont équivalentes, n'est pas favorable à l'importance que nous venons d'attribuer à la diffé-

[1] *J. Phys. Radium*, **6**, 241, 258 (1925).
[2] *Ann. Physik*, **81**, 1076 (1926) ; **85**, 641 (1928).

rence dans la valeur de j, considérant le groupe d'électrons qui ont les mêmes n, l et j comme quelque chose de bien défini ; un des caractéristiques de ce groupe est précisément son moment magnétique. Or suivant les idées générales auxquelles nous venons de nous rapporter, au contraire, tous les électrons équivalents jouent de rôle dans le dit moment.

D'une part, l'interprétation que HUND a donné de la courbe avec deux maximum du paramagnétisme des terres rares, qui pouvait être considérée comme l'épreuve plus nette de la réalité des groupes, et d'autre part, la non existence pour la famille du fer des vestiges d'une telle division, comme nous l'avons déjà signalé, sont des faits qui montrent jusqu'à quel point cette question est problématique. Pourtant, nous préférons retenir l'hypothèse développée, surtout à cause de ce qu'elle simplifie l'interprétation des résultats empiriques.

Il n'y a pas de grande difficulté à se rendre compte de cette différence entre les familles des terres rares et du fer, relativement à la séparation des groupes électroniques, puisque le système magnétogène des éléments de la première est soumis à des restrictions plus nombreuses de la part de la carcasse atomique que ceux de la deuxième. En effet, dans les ions des terres rares les groupes N_{43} et N_{44} sont fixés par les couches inférieures, et aussi par les groupes supérieurs O_{11}, O_{21}, O_{22}, qui constituent la vraie surface de l'ion, tandis que pour la famille du fer, les groupes M_{22}, M_{33}, sont à la même surface.

Mais si on accepte cette interprétation la présence du magnéton de WEISS dans cette famille serait difficilement compréhensible. En tous cas, cette circonstance devra se mettre au premier rang dans la recherche de l'origine de cette unité naturelle du moment magnétique. Si nous pensons qu'elle n'intervient que pour les atomes perturbés, c'est pour retenir, telle qu'elle est, la théorie des relations de la radiation et la matière ; mais il serait très aventureux de déclarer impossible une légère modification de cette théorie de façon à obtenir le magnéton de WEISS, qui serait ainsi l'unité générale des moments.

7. Théorie des complexes. — Parallèlement à la sensibilité extrême de la surface des atomes de la famille du fer aux actions perturbatrices, il faut signaler les types variés de molécules qu'ils peuvent former, et on peut s'attendre à des indications intéressantes sur l'origine du moment magnétique par l'étude soigneuse et systé-

matique de la susceptibilité des composés divers. Cette besogne est particulièrement simplifiée à cause du développement de la chimie des complexes créée par WERNER.

Ses travaux ont établi, d'une façon incontestable, que dans ces molécules l'atome métallique qui nous intéresse occupe le centre d'un octaèdre, ou d'un carré, dont les sommets respectifs portent 6 ou 4 molécules ou radicaux, qu'on dit coordonés avec l'atome-noyau. SIDGWICK [1] a concrété cette *valence de coordination*, comme il l'appelle, dans l'hypothèse d'une liaison établie moyennant deux électrons qui appartiennent originairement à la molécule coordonnée, mais dont la possession est répartie avec l'atome-noyau. S'il n'y a que des molécules neutres dans le complexe, celui-ci conserve la valence du noyau, considéré comme cation simple, mais s'il y a des radicaux, leur charge négative doit être ajoutée à la positive du noyau, diminuant ou même changeant le signe de l'ion.

Ces idées de SIDGWICK ont été généralement acceptées et même précisées. Ainsi, R. H. FOWLER [2], par exemple, croit que les 12 électrons qui viennent s'ajouter au noyau forment une couche superposée à l'atome, sans perturber sa structure primitive, et BOSE [3] va jusqu'à admettre que 8 de ces électrons saturent les groupes N_{11}, N_{21} N_{22}, tandis que les 4 restants se logent en M_{32}, et M_{33}, s'ils y ont de la place et ceux qui ne l'ont pas arriveraient jusqu'à la couche O. Je trouve innaceptables *a priori* telles organisations, parce qu'elles supposent l'invariabilité structurelle de l'atome noyau et son champ, dans une extension tout à fait incompatible avec la constitution du complexe même [4].

A notre avis, il est préférable de soutenir l'hypothèse que nous avons faite [5], à propos de cette question, et suivant laquelle il n'y a pas de liaisons directes de l'atome-noyau avec les molécules coordonées, mais de ces dernières entr'elles ; de sorte que la fonction du premier est réduite à quelque chose d'analogue à un moule qui stabilise le système; pour remplir cette fonction il doit être susceptible d'adopter superficiellement une symétrie convenable. Il faut ajouter que la charge électrique du cation-noyau attire, comme un pur

[1] *Trans. Chem. Soc. London*, **123**, 725 (1923).
The theory electronic of the valency, Oxford, 1927.
[2] *Trans. Faraday Soc.*, **19**, 466 (1923).
[3] *Phil. Mag.*, **5**, 1048 (1928).
[4] Nous croyons beaucoup moins probable l'hypothèse d'une réduction uniforme du volume total de l'atome et de son champ sous l'action des molécules coordonnées, comme l'unique perturbation qu'elles déterminent.
[5] *Z. phys. Chemie*, **93**, 693.

phénomène physique, les molécules coordonées d'autant plus qu'elle est plus grande. Acceptant ce point de vue, il est naturel d'interpréter le degré de stabilité des complexes de chaque cation par le fait qu'il est plus ou moins adaptable à une telle condition ; et à ce propos il est intéressant de remarquer, comment les éléments des familles du palladium et du platine donnent des complexes de stabilité plus uniforme que celle du fer, en rapport avec l'énergie plus faible de la couche superficielle, mise en évidence par leur propriétés magnétiques. Il ne sera pas inutile d'ajouter que les molécules capables de se coordoner ont un pouvoir d'association assez grand, comme elles doivent l'avoir pour se lier les unes aux autres.

8. **Moments magnétiques des complexes minéraux.** — Nous sommes arrivé à l'hypothèse précédente pour interpréter la longue série des mesures de ROSENBOHN [1], que nous avions recalculé, éliminant certains coefficients faux et apportant les corrections nécessaires. On peut les résumer dans le tableau V, montrant que *seulement*

TABLEAU V

Indice de coordination	Classe du complexe	n_w [1]
6	Cobaltiammines	1 à 2
6	Chromiammines	19,0
6	Nickeloammines	16,0
4	Nickeloammines	13,0
4	Cupriammines	10,0

les cobaltiammines et les nickeloammines, d'indice 4, *ont un moment magnétique qui diffère de la valeur qu'ils ont pour les sels simples.* L'annulation chez les cobaltiammines du moment du Co^{+++}, qui devrait être égal à celui de Fe^{++} ($n_w = 26$ ou 27), a été tout naturel à interpréter comme la preuve de la saturation du groupe M_{33} par les 6 électrons partagés dans l'ion simple entre les M_{32}, M_{33}. Leur paramagnétisme résiduel doit provenir d'une déformabilité de cette couche M_{33}. L'invariabilité des chromiammines et des 6-nickeloammines serait la conséquence de ce que la formation

[1] Les nombres entiers que nous attribuons aux complexes, exception faite des cobaltiammines, ont été calculés dans l'hypothèse d'une Δ convenable. La valeur de n_w, attribuée aux cobaltiammines, doit s'interpréter tout simplement comme indication d'un paramagnétisme résiduel

du complexe ne change pas l'organisation de la couche superficielle de l'ion simple ; ceci est clair pour le Cr^{+++} qui n'a que 3 électrons, et peut s'expliquer sans difficulté pour le Ni^{++}, si nous admettons que 6 des 8 électrons saturent déjà le groupe M_{33}. Nous pensons qu'on peut donner une interprétation équivalente pour les complexes d'indice 4.

Après le mémoire de Rosenbohn on a publié d'autres moins étendus, mais qui ajoutent des données importantes à nos connaissances. Premièrement, Welo et Baudisch [1] ont obtenu pour les ferrocyanures et ferricyanures $n_w = 0$ à 2 et $n_w = 10$ respectivement, dont l'interprétation a été donnée par Jackson [2], en rapport avec l'identité constitutionnelle du Fe^{++} et du Co^{+++}, d'une part, et d'autre part à cause de la possibilité pour l'octaèdre des CN^- de déterminer sur la surface du Fe^{+++} une configuration équivalente à celle du Cu^{++}.

Ces résultats de Welo et Baudisch ont été confirmés par Biltz [3] qui a trouvé en outre

$K_3[Co(CN)_6]$	$n_w = 0$,
$K_3[Cr(CN)_6]$	19,
$K_3[Mn(CN)_6]$	18 ;

les deux premiers résultats concordent avec les complexes ammoniacaux respectifs, tandis que le dernier montre une petite diminution relativement à la valeur de l'ion Mn^{+++} simple, qui doit être la même que pour Cr^{++} ($n_w = 24{,}0$). Nous mêmes, nous avons fait quelques déterminations provisoires sur des complexes ammoniacaux, qui nous ont été aimablement fournis par Biltz,[4] et avons obtenu les résultats suivants :

$[Fe(NH_3)_6]Cl_3$	$n_w = 22{,}0$
$[Mn(NH_3)_6]Br_2$	30,4
$[Co(NH_3)_6]SO_4$	24,6
$[Co(NH_3)_6]Cl_2$	26,2

La stabilité de ces complexes, surtout des deux premiers, est beaucoup plus faible que celle des cyanures. Le premier, par

(1) *Nature*, **16**, 359 et 606 (1925).
(2) *Phil. Mag.*, **2**, 86 (1926) ; **4**, 1070 (1927).
(3) *Z. Anorg. allgem Chem.*, **170**, 179 (1928).
(4) Nous profitons de l'occasion pour remercier profondément M. le prof. Biltz de l'aimable accueil qu'il a accordé à notre demande.

exemple, donne un coefficient qui monte si rapidement que nous n'avons pas la certitude que $n_w = 22{,}0$ soit la vraie valeur du moment magnétique initial. Suivant les idées de Sidgwick on devait obtenir le même n_w que pour $[Fe(CN)_6]^{---}$, mais nous croyons un tel nombre excessivement bas pour l'accorder avec nos mesures.

La comparaison du complexe ferrique avec le $[Mn(NH_3)_6]^{++}$ est d'importance fondamentale, parce que la même théorie fait penser à son identité magnétique. La réalité est très loin d'une telle présomption. La variation du coefficient de ce complexe se produit en sens contraire de celle du complexe ferrique, et il est probable qu'elle dépende d'une Δ variable, au lieu d'un changement de n_w. Dans cette hypothèse, la valeur de celui-ci serait la même que chez les sels simples. Une telle différence, entre les complexes du Mn^{+++} et du Fe^{+++}, fait rejeter l'interprétation des propriétés magnétiques fondées tout simplement sur le nombre des électrons qui interviennent dans les liaisons. Au contraire, notre point de vue n'y trouve pas une grande difficulté, à cause de la différence dans la charge électrique des deux cations noyau.

Le cas doit être pareil pour les complexes du Co^{+++} et du Fe^{++}, mais l'extrême instabilité des hexamines de ce dernier, nous a empêché d'obtenir des résultats acceptables pour son coefficient. Cependant, nous sommes sûrs qu'il n'est pas diamagnétique comme le ferrocyanure.

Les deux sels du cation $[Co(NH_3)_6]^{++}$, ont aussi un grand intérêt, à cause de la différence fondamentale de ce cation avec le $[Co(NH_3)_6].^{+++}$ Le septième électron du Co^{++} que l'on ajoute pour l'obtenir à partir du Co^{+++} suffit pour empêcher que la symétrie de l'octaèdre vienne s'imposer sur le cation, tant à cause du nombre total de ceux qui doivent s'arranger, que par la diminution de la charge. La petite différence des moments entre les deux sels est due sûrement à l'intervention de Δ [1].

[1] L. A. Welo vient de publier [*Phil. Mag.*, **6**, 481 (1928)] un important mémoire sur le magnétisme des ions complexes, dont la trascendance peut être comparée à celle du travail de Rosenbohn. Particulièrement il ajoute aux sels étudiés jusqu'à présent les acétates polynucléaires. On peut résumer l'ensemble de tous les résultats actuels par les affirmations suivantes :

1° Le moment magnétique des Cr^{+++} est invariable chez tous les complexes et les sels simples ($n_w = 19{,}0$) ;

2° Le Co^{+++} perd totalement son moment magnétique dans tous ses complexes ;

3° Le Fe^{+++}, dont la constitution électronique est la même que pour le Co^{+++}, donne aussi pour les cyanures $n_w = 0$, mais pour les ammoniacates, les hydrates

Nous avions une notion beaucoup moins claire du comportement magnétique des complexes correspondants dans les familles du palladium et du platine. Ici, encore, les mesures de ROSENBOHN sont les plus complètes. Elles se rapportent à quelques 6-complexes du Ru^{+++}, Rh^{+++}, Ir^{+++}, Pt^{+++} et même quelques 4-complexes du Pt^{++}. Pour tous, nous avons le diagmanétisme ou un paramagnétisme faible. BILTZ a ajouté $K_4[Mo(CN)_8]$ et $K_4[W(CN)_8]$ avec le même résultat, tandis que BOSE et BHAR [1] ont mesuré les complexes $K_3[MoCl_6]$, $2H_2O$ et $(NH)_3[Mo(SCN)_6]$, $4H_2O$ qui donnent un paramagnétisme comparable à celui du Cr^{+++} (18, 0).

De ce que nous avons appris pour la famille du fer, on pourrait attendre un paramagnétisme nul pour les complexes du Rh^{+++} et Ir^{+++}, ainsi que la valeur trouvée par BOSE et BHAR dans le cas du Mo^{+++}, puisque les deux premiers cas correspondent aux complexes cobaltiques et le troisième à ceux du Cr^{+++}. Mais pour ceux du Ru^{+++} et du Pt^{++} nous devrions avoir des moments comparables à ceux des complexes homologues du Fe^{+++} et du Ni^{++}. Le moment nul, obtenu par ROSENBOHN, est la conséquence de la faiblesse de l'organisation superficielle des ions qui appartiennent aux familles du palladium et du platine, que nous connaissons déjà par le comportement magnétique des chlorures.

Il serait tout à fait excessif de dire, que cet ensemble de résultats que nous avons obtenu pour les complexes, suffit à établir la théorie de leurs propriétés magnétiques. Mais, en tout cas, il montre déjà l'importance de leur étude pour résoudre le problème de la structure des atomes, comme nous l'avons dit tout à l'heure.

9. La constante Δ et son origine. — Dans l'équation (4), qui est certainement une première approximation à la loi générale du paramagnétisme, il y a encore la constante Δ sur laquelle nous

et d'autres complexes le moment est croissant jusqu à la valeur correspondante aux sels simples ($n_W = 27{,}0$) ;

4° Pour le Fe^{+++} les cyanures donnent $n_W = 12$, les ammoniacates une valeur $n_W = 22$ environ, et pour les hydrates et sels simples $n_W = 29{,}0$;

5° Le Mn^{++}, de la même structure électronique, donne pour les cyanures $n_W = 1{,}80$ et pour les ammoniacates et hydrates $n_W = 19{,}0$, comme pour les sels simples.

En définitive il semble que si la charge électrique du cation augmente, le moment magnétique devient plus sensible à la complexité, comme si la plus grande attraction sur les molécules coordonées déterminait une influence plus grande sur la structure du système magnétogène.

En ce qui regarde les molécules simples coordonées il semble que le volume est le facteur le plus important.

(1) *Z. Physik.*, 48, 716 (1928).

n'avons pas encore fixé systématiquement l'attention, mais dont l'importance est grande, puisqu'elle parait être un indice des actions de l'entourage sur l'atome paramagnétique. On déduit ceci de la valeur très différente de Δ pour le même moment du cation paramagnétique, qui change la molécule où il intervient. Ainsi, il est bien naturel de penser à l'existence d'un certain champ moléculaire, comme l'a fait Weiss. Ce qui n'est pas simple, c'est de trouver l'interprétation stricte, et surtout il faut écarter toute hypothèse qui prétende réduire un tel champ à l'action mutuelle des moments magnétiques, plus ou moins directement, ainsi qu'on a voulu le faire tout d'abord. Nous pouvons résumer les faits qui s'y opposent de la manière suivante :

1° La théorie du champ moléculaire fait prévoir un Δ négatif tandis qu'empiriquement Δ est plus fréquemment positif ;

2e La nature des atomes diamagnétiques qui sont liés à celui qui porte le moment magnétique, exerce une influence remarquable sur la valeur de Δ. Ainsi, pour les chlorures des cations de la famille du fer elle est négative, tandis que pour les sulfates elle est positive ;

3e Foex [1] dans quelques solutions aqueuses du sulfate ferreux ammoniacal, Duperier [2] dans des solutions de différentes sels de Mn^{++} et Ni^{++}, et dernièrement Chatillon [3] dans celles du sulfate cobalteux, ont trouvé des valeurs de Δ qu'on ne peut pas attribuer à des actions mutuelles des cations paramagnétiques, parce qu'elles sont indépendantes de la concentration du sel. On doit conclure que son origine est liée à la formation des hydrates.

Il va sans dire, que la nature de l'atome paramagnétique a aussi une influence importante sur Δ, et le premier pas pour arriver à la connaissance empirique complète de cette constante, doit être une étude systématique permettant de séparer la partie qui est due à l'organisation de l'atome même, de celle dont l'origine se trouve dans son entourage.

Nous croyons que jusqu'à présent il n'y a que l'étude fait par Duperier sur les sulfates anhydres et les oxydes des terres rares, à laquelle nous avons déjà fait allusion, qui ait été accomplie avec cette vue d'ensemble. Les résultats actuels sont résumés dans la fig. 2, dans laquelle, le parallélisme presque parfait des courbes qui lient les points correspondants au même type de molécules,

(1) *Thèse*, Strasbourg (1921).
(2) *An. Soc. Esp. Fis. Quim.*, **22**, 383 (1924).
(3) *Thèse*, Paris (1928).

frappe tout de suite. Ceci montre que les influences sur Δ des deux ions sont presque additives. En outre, la différence relativement petite entre les séries de valeurs des oxydes et des sulfates, fait penser que la structure du cation paramagnétique est prédominante sur la valeur de Δ. Mais avant d'établir définitivement une telle conclusion, il faut étudier une autre série de composés, peut être les chlorures, étant donné la différence de signe avec les sulfates qui montre la famille du fer.

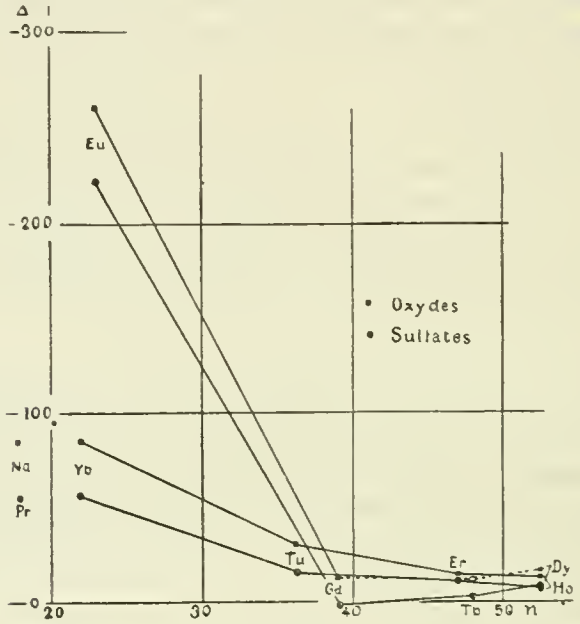


Fig. 2.

Revenant à l'influence de la nature du cation paramagnétique sur Δ, la figure montre aussi que celle-ci est une fonction décroissante de n_w, bien que plus compliquée que la loi linéaire trouvée par Foex [1] pour les solutions du sulfate ferreux ammoniacal, et que nous-même [2] nous avons cru entrevoir pour les chlorures et sulfates de la famille du fer. A part n_w, d'autres coefficients caractéristiques de l'atome doivent agir sur la valeur de Δ, puisqu'on voit sur la figure que les éléments avec $Z \geqslant 67$ ont un Δ plus grand, pour le même n_w, que ceux avec $Z \leqslant 66$. Le Eu^{++} fait

[1] *Thèse*, Strasbourg (1921).
[2] *J. Phys. Radium*, **6**, 241, 258 (1925).

exception, mais nous avons déjà remarqué la position exceptionnelle de cet élément.

Tout ce que nous venons de dire, relativement à Δ, est encore excessivement vague pour fonder une théorie. Cependant, nous ne trouvons rien qui s'oppose à celle que nous avons formulée avec Palacios [1], suivant laquelle

$$\Delta = \frac{2l(lq - p)}{k(1 - l^2)},$$

où

$$l = \sum_i p_i \cos \theta_i, \qquad q = \sum_i p_i \varepsilon_i, \qquad p = \sum_i p_i \varepsilon_i \cos \theta_i.$$

Nous représentons ici par ε_i l'énergie de l'atome produite par les actions de son entourage, pour l'état i de poids statistique p_i, où θ_i désigne l'angle de l'axe magnétique avec une droite fixe, par rapport à la carcasse de l'atome.

Or, les résultats empiriques que nous avons rapportés exigent que Δ, et par conséquence lq-p, soit une fonction décroissante de n_w. Mais sans analyser les détails, on comprend que sa valeur absolue doive augmenter avec le nombre des orientations possibles de l'axe pour le même état i ; nombre que, sans doute, diminuera d'abord à mesure que le nombre d'électrons qui viennent se loger dans un groupe augmente, pour croître de nouveau quand il dépasse $\frac{z}{2}$, en raison de la règle de Pauli généralisée, si z représente le nombre nécessaire pour la saturation.

10. Intervention probable de Δ dans quelques phénomène complexes. — La détermination directe de Δ, bien qu'elle n'exige que des mesures relatives, est assez compliquée pour expliquer le nombre réduit de cas où nous disposons de valeurs acceptables. Par conséquent, il peut être d'intérêt, pour encourager ces expériences difficiles et longues, d'estimer sa valeur dans quelques cas, où son intervention est très probablement l'origine des variations apparentes du moment magnétique. Cette estimation peut se faire, si nous admettons que n_w doit être toujours un nombre entier.

Les cas dont je veux parler, ont été déjà publiés, mais ils sont très suggestifs au point de vue du rôle qui peut jouer le parama-

[1] *An. Soc. Esp. de Fis. y Quim*, 23, 297 ; *J. Phys. Radium*, 8, 257 (1927).

gnétisme dans la recherche de la structure des molécules. Le premier se rapporte à la variation apparente du moment atomique du Fe^{+++} à cause de la dilution de ses sels dans l'eau. La figure 3

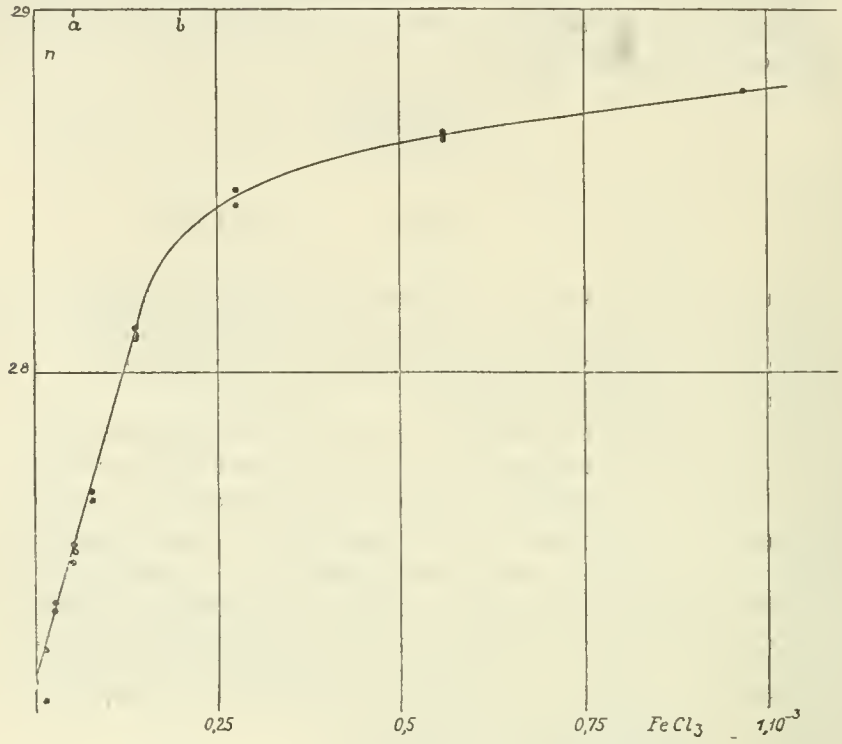


Fig. 3

traduit les mesures que nous avons faites à Zurich avec E. Moles [1] et que nous avons interprétées, tout à l'heure, comme une conséquence de l'hydrolyse, puisque l'addition de H^+ aux solutions qui correspondent, dans la figure, à des concentrations indiquées par *a* et *b* sur la droite d'ordonnée $n_w = 29$, fait monter la valeur apparente du moment, de la manière qu'on peut voir sur la figure 4.

Mais cette explication vague n'est pas suffisante, parce que on voit sur la figure combien est compliqué le phénomène produit par l'addition de H^+. Nous avons certainement la variation rapide qui correspond à la rétrogradation de l'hydrolyse, mais nous avons aussi une variation plus lente, qui diffère d'une façon remarquable,

[1] *An. Soc. Esp. Fis. Quim.*, **10**, 316 (1912) ; *Arch. Gen.*, **35**, 25 (1913).

avec la concentration du sel et la nature de l'anion. Ceci indique instamment que l'origine du phénomène doit se trouver dans la formation des complexes du Fe+++. J'ai été ainsi conduit à interpréter l'ensemble du processus en question, de la façon suivante :

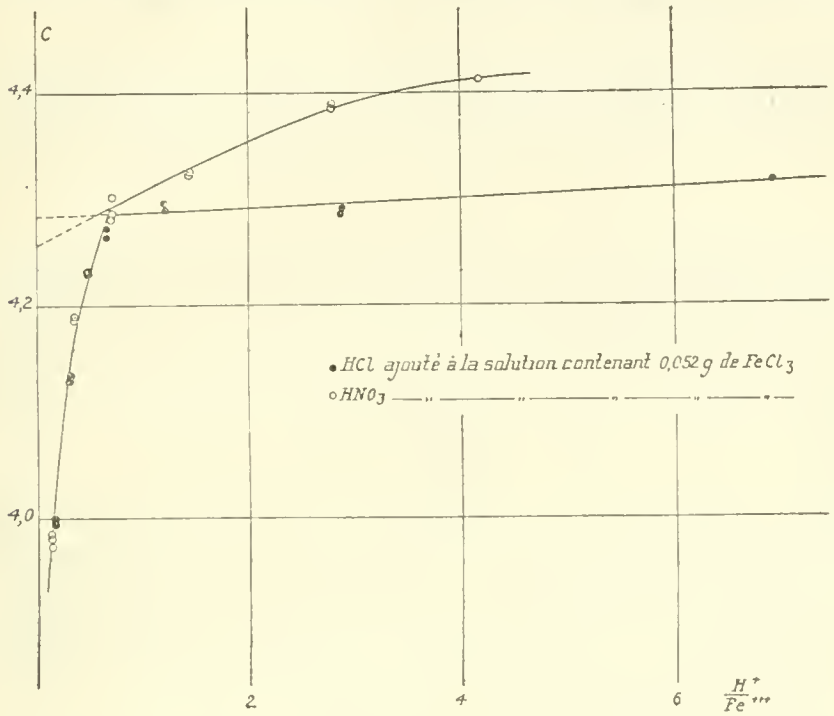


Fig. 4

Le cation de moment $n_w = 27$, qui paraît exister dans les solutions diluées, appartient au complexe $[Fe(OH_2)_{6-x}(OH)_x]^{(3-x)+}$, qui serait le constituant de l'hydroxyde colloïdal. Sous l'action de l'acide dilué doit se produire la substitution des OH^- par OH_2, tandis que pour des concentrations grandes, ces dernières molécules seront remplacées par des anions, A, de façon à constituer le complexe $[Fe(OH_2)_{6-y}A_y]^{(3-y)+}$. Enfin, nous admettons que les complexes sans OH^- ont le moment $n_w = 29$, mais avec des constantes Δ différentes.

L'aspect chimique de cette interprétation est tout à fait d'accord avec la théorie de l'hydrolyse formulée autrefois par WERNER [1], et

[1] Divers mémoires dans les *Berl. Ber.* 40 (1907).

l'intervention donnée à Δ est justifiée par la marche générale des phénomènes que nous avons décrits.

Les propriétés paramagnétiques du Cr^{+++} fournissent aussi des exemples intéressants à propos de l'intervention de Δ. Nous avons déjà dit, que la plupart des complexes de la longue série étudiée par ROSENBOHN, ont un moment apparent tout près de $n_w = 19{,}0$ qui corresponde au cation simple ; ceux qui font exception, montrent des différences avec ce nombre comprises dans l'intervalle $\Delta n_w = \pm 1$. A présent nous croyons préférable d'attribuer les différences aux Δ convenables, que nous consignons dans le tableau VI :

TABLEAU VI

Nombre des complexes	$C_{Cr^{+++}}$ apparente	Δ
24	1,797 ± 0,005	+ 4,7
5	1,984 ± 0,006	— 25,1
3	1,628 ± 0,012	+ 36,2
2	1,441 ± 0,006	+ 77,7
2	1,834 ± 0,005	0
10	1,895 ± 0,016	— 10,5 ± 2,2
11	1,980 ± 0,009	— 23,4 ± 1,3

ce tableau contient aussi les valeurs de $C_{Cr}{}^{+++}$ calculées dans l'hypothèse $\Delta = 0$ et le nombre de complexes qui les donnent. Naturellement, la colonne des Δ est calculée assignant à C la valeur 1,834 correspondante à $n_w = 19{,}0$

Dans l'ensemble des complexes de ce tableau sont comprises des amines simples de tous les types, depuis les hexamines jusqu'aux hexacides ; des hydrines correspondantes, et dernièrement des complexes doubles : les dix complexes de l'avant dernière ligne, sont constitués par un ion cobaltique et un autre chromique, tandis que les onzes de la dernière ligne ont les deux ions chromiques.

Par l'action de l'oxygène sur une solution d'un sel chromeux on obtient des solutions violettes et vertes, analogues aux chromiques ordinaires, mais dont le cation a la constitution $(Cr_2O)^{4+}$, ou mieux les hydrines correspondantes, sans ou avec anions dissimulés. Au point de vue magnétique [1] il n'y a d'autre différence avec les complexes chromiques qu'une valeur un peu plus grande pour Δ dans le $(Cr_2O, aq)^{4+}$, $\Delta = +7{,}4$, et une valeur beaucoup plus

[1] B. CABRERA y S. PIÑA, *Trab. Lab. Inv. fis.*, Madrid nº 71.

grande, $\Delta = +50$, pour le non électrolyte $[Cr_2O(SO_4)_2, aq]$. Cette différence bien appréciable nous a permis de suivre la transformation de l'une à l'autre de ces deux formes, moyennant son coefficient paramagnétique. On arrive par cette méthode aux équations

$$\underset{A}{[Cr_2O(SO_4)_2]} \rightarrow \underset{B}{[Cr_2O(SO_4)]^{++}} + SO_4^{--} \rightarrow \underset{C}{[Cr_2O]^{4+}} + 2(SO_4)^{--},$$

Il est possible d'attribuer aux trois complexes A, B, C le moment $n_w = 19{,}0$ si nous assignons à Δ les valeurs

$$\Delta_A = +48{,}6 \qquad \Delta_B = +41{,}7 \qquad \Delta_C = +7{,}4.$$

Si l'on ajoute de l'acide à ces solutions, des modifications bien intéressantes, que nous avons suivies en fonction du temps, se produisent. On voit dans la figure 5 la marche du phénomène, que nous avons interprété comme étant la superposition de deux transformations consécutives : Dans la première, le H^+ se substitue au Cr, suivant l'équation

$$[Cr_2O]^{4+} + H^+ \rightarrow [Cr(OH)]^{++} + Cr^{+++},$$

où le Cr du $[Cr(OH)]^{++}$ doit avoir le moment $n_w = 18{,}0$ ($C = 1{,}639$) que produit la dépression initiale déterminée par l'addition de l'acide. La deuxième, qui vient aussitôt que les molécules $[Cr(OH)]^{++}$ abondent, peut s'interpréter par l'équation

$$[Cr(OH)]^{++} + H^+ \rightarrow OH_2 + Cr^{+++},$$

avec augmentation correspondante du coefficient paramagnétique.

Cette série de transformations permet aussi d'interpréter les phénomènes produits [1] si l'on ajoute de l'acide à la solution du sulfate chromique commercial. Pour de petites quantités de l'acide, le coefficient magnétique diminue rapidement, tandis qu'il augmente d'une façon régulière jusqu'à $n_w = 19{,}0$, si l'on continue l'addition. En outre, cette dernière branche extrapolée pour une dilution infinie conduit à $n_w = 18{,}0$. Bien qu'on ne puisse pas assurer la formule chimique du sulfate en question, il est certain qu'il contient un ou plusieurs OH^- et même des SO_4^{--}, dissimulés. Par conséquent, nous croyons qu'on peut interpréter la branche plus évidente de la courbe comme l'effet de l'élimination du OH^-, à

[1] B. Cabrera et M. Marquina, *An. Soc. Esp. Fis. Quim.*, **16**, 199 (1917) ; *Trab. Lab. Inv. fis. Madrid*, n° 33.

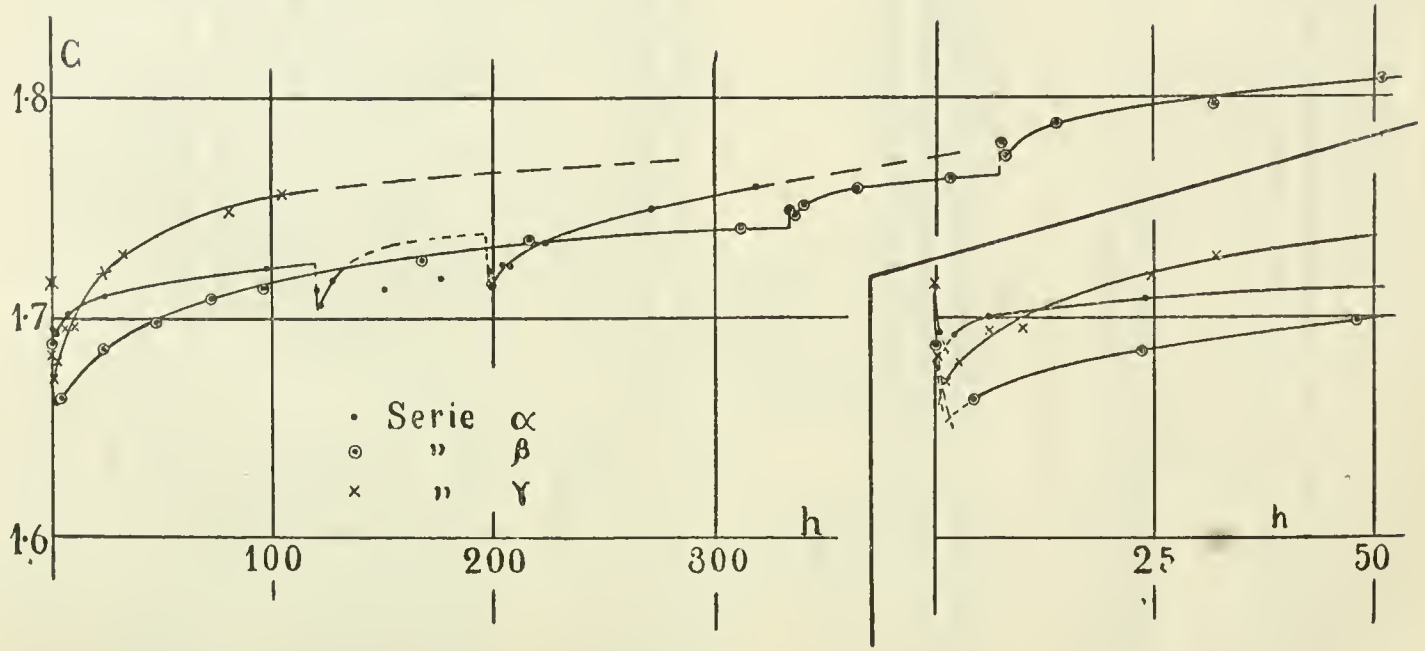


Fig. 5.

la manière de ce que nous avons admis pour la deuxième réaction du paragraphe précédent et pour le cas du Fe^{+++}, tandis que la diminution rapide initiale peut être produite par l'élimination des cations $[Cr_2O]^{4+}$, qui sûrement doivent exister dans le sel.

Nous ne voulons pas finir sans répéter, que tout ce que nous avons dit dans ce § 10, constituent de simples suggestions qui ont besoin de la confirmation expérimentale ; mais l'amas de faits coordonnés suffit pour nous convaincre (2) que nous ne sommes pas loin de l'interprétation exacte de l'expérience.

(1) Le mémoire récent de L. A. Welo, auquel nous avons fait déjà référence, fournit une preuve concluante de l'exactitude de la loi (4) de Curie-Weiss, au cas des complexes. En comparant les valeurs de Δ estimées par nous et consignées dans le tableau VI avec les $-\theta$ de Welo, on s'aperçoit tout de suite de l'égalité de l'ordre de grandeur ; cette coïncidence est particulièrement intéressante pour quelques composés qui ont été étudiés aussi bien par Rosenbohn que par Welo. Tel est le cas des complexes doubles qui figurent dans l'avant-dernière ligne du tableau VI. Il faut dire toutefois que dans le mémoire de Welo il n'existe aucune estimation précise de l'ordre des erreurs probables pour les valeurs de θ, ni même des éléments suffisants pour arriver à calculer cette importante donnée. Cependant, compte tenu du *modus operandis* et de la difficulté de ces mesures nous croyons qu'on ne peut pas avoir confiance même dans le chiffre des unités.

Dans les corps étudiés par Welo sont compris un certain nombre de complexes polynucléaires du Fe^{+++} et du Cr^{+++}, lesquels donnent des valeurs de Δ positives et très élevées. Je crois qu'on peut les rapprocher du cas des cations oxychromiques, lesquels donnent aussi des Δ assez grandes.

DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE MOLÉCULAIRE DE L'ÉTAT LIQUIDE

PAR M.

G. ANTONOFF

RÉSUMÉ. — Le poids moléculaire d'un liquide peut être déterminé selon la théorie proposée en se basant sur l'analogie entre les systèmes qui se séparent en deux couches liquides superposées et les corps purs qui se condensent au-dessous de leur point critique. Le phénomène de condensation est le même dans les deux cas, seulement dans le premier le corps dissout se condense au milieu d'un solvant, tandis que dans le second le solvant est absent et le corps pur individuel se condense dans le vide. Dans le premier cas il est facile de montrer que les deux phases, contiennent un nombre égal de molécules, par unité de volume, les deux solutions superposées étant isoosmotiques.

Les corps purs qui se condensent au-dessous de leur point critique, obéissent exactement aux mêmes lois ; ils forment deux phases qui doivent contenir le même nombre de molécules par unité de volume autrement dit, *la vapeur et le liquide en équilibre contiennent un nombre égal de molécules par unité de volume*. Ainsi on peut calculer le nombre de molécules par unité de volume pour le liquide et en déduire la complexité moléculaire à toutes températures.

Le caractère discontinu des propriétés physiques des liquides en fonction de la température montre que la condensation s'effectue en plusieurs étapes suivant la loi des proportions multiples.

Introduction. — On rappelle que l'explication donnée à la loi empirique de EOTVOS-RAMSAY exige l'hypothèse que l'énergie super-

ficielle moléculaire doit être une fonction linéaire de la température. Cette hypothèse semble être vérifiée dans un certain nombre de cas quand on est dans des conditions éloignées de celles qui correspondent au point critique.

L'équation de RAMSAY et SHIELDS est de la forme :

$$\gamma(Mv)^{2/3} = K(\tau - d)$$

dans laquelle γ est la tension superficielle,

v... le volume spécifique à la température,

τ... la température mesurée à partir du point critique,

d... un facteur général égal à 5° ou 6°,

K... une constante.

Cette équation n'est pas sans analogie avec l'équation d'état des gaz parfaits, à savoir :

$$PV = Rt.$$

Dans la première de ces équations l'énergie superficielle moléculaire est exprimée comme étant proportionnelle à la température mesurée à partir du point critique, dans la seconde, l'énergie volumétrique moléculaire est proportionnelle à la température absolue. De même qu'une association ou une dissociation des molécules d'un gaz se traduit par des altérations de la constante R quand dans l'équation des gaz on porte les valeurs expérimentales de V et de P, de même, dans le cas d'un liquide une altération de la constante K indiquera des changements analogues.

On avait beaucoup espéré de la loi précédemment énoncée aux premiers temps de son existence, mais les travaux postérieurs réduisirent considérablement sa portée.

Certains ont dit que l'équation devait être modifiée, d'autres critiques portèrent sur la base, d'après ces critiques les méthodes fondées sur les mesures de tension superficielle en vue de déterminer la complexité moléculaire seraient incapables de donner une idée exacte sur l'état moléculaire d'un liquide.

Cette question de savoir de quelle manière la connaissance de la tension superficielle éclaire celle de l'état moléculaire des liquides est discutée dans un autre mémoire [1] où *j'exprime la tension superficielle en fonction du nombre de molécules par unité de volume.*

1. Quelques faits expérimentaux. — Ici je me propose seulement de montrer que les données expérimentales existantes mettent en

[1] *Bull. Soc. Chim.*, 163, 1928.

évidence certains phénomènes qui ont été négligés par les théories courantes et qui cependant méritent d'être considérés à cause de leur caractère tout-à-fait général.

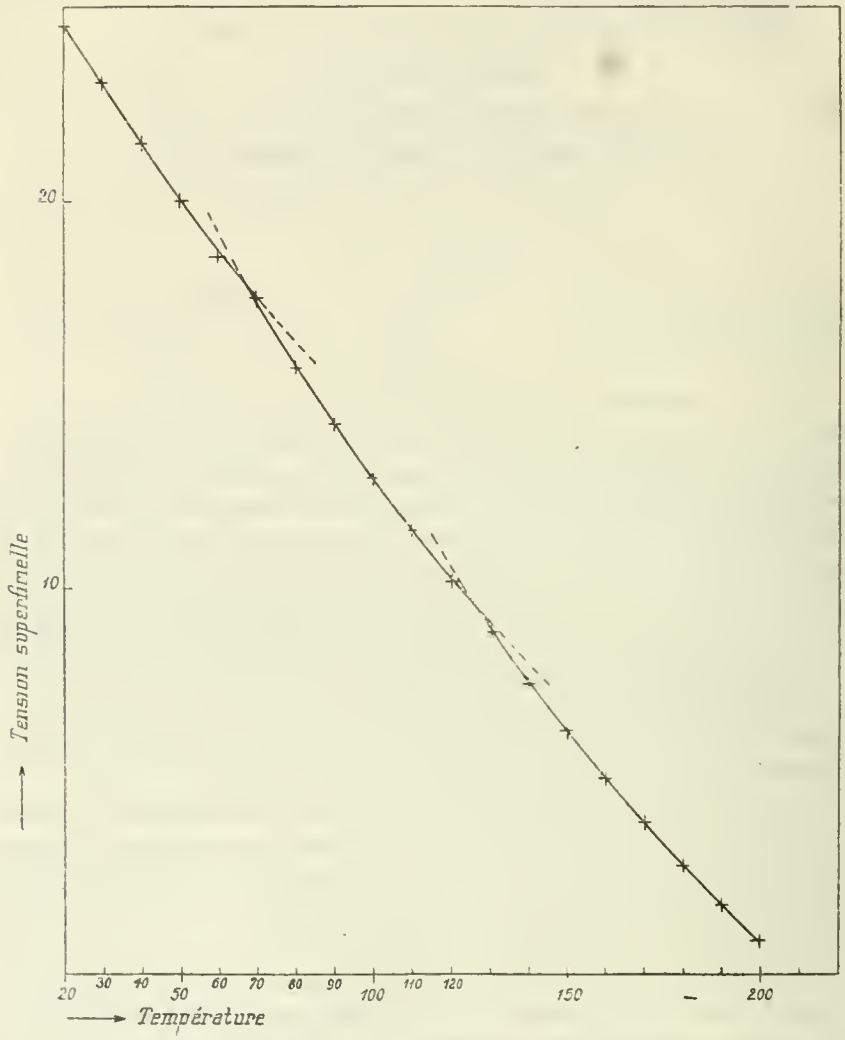


Fig. 1.

Dans un précédent mémoire (1), j'ai donné quelques exemples pour illustrer ce fait capital à savoir que les propriétés physiques des liquides sont des *fonctions discontinues de la température*. Ceci

(1) *J. Ch. Phys.*, **25**, juillet 1928.

est une question particulièrement délicate et compliquée et toute généralisation ne doit être faite qu'avec un soin tout particulier.

Quoiqu'il soit généralement supposé que la tension superficielle des liquides est une fonction linéaire de la température, j'ai des raisons très fortes de penser que cette loi ne peut jamais être considérée comme strictement exacte. Et si dans certains cas la courbe « tension superficielle — température » se présente avec un caractère grossièrement linéaire, cela ne peut être dû qu'à des sortes de compensations. Nous allons rendre cette notion plus claire de la façon suivante : soit la figure 1. Cette figure représente la courbe des variations de la tension superficielle du formiate de méthyle en fonction de la température d'après RAMSAY et SHIELDS [1]. On voit nettement que cette courbe est faite de trois branches qui sont séparées par deux discontinuités. Le caractère discontinu de la courbe est tout-à-fait évident. On le met en évidence d'une façon plus frappante en se servant d'une tige en acier flexible chargée de plomb ; cette tige conserve la courbure qu'on lui a imposée ; elle ne peut coïncider avec précision qu'avec une portion seulement de la courbe des tensions superficielles. On voit donc que ce résultat ne peut être dû à des erreurs expérimentales affectant des points voisins des discontinuités. D'ailleurs, bien au contraire, des erreurs, en ces endroits n'auraient pour résultat que de rendre moins sensibles les discontinuités, du fait de l'interpolation. Une interpolation en tout point autre qu'une discontinuité peut être faite en admettant une variation linéaire, et cela tout-à-fait légitimement. Mais une telle interpolation faite par-dessus une discontinuité cause une erreur appréciable, si on n'est pas du tout averti du fait.

De même l'acétate d'éthyle, substance qui est de même nature chimique que le formiate de méthyle, donne une courbe qui n'est pas nette. Une étude approfondie de cette courbe est nécessaire pour en déceler le caractère discontinu ; d'ailleurs ceci peut être montré mathématiquement.

Considérons un autre exemple qui est tout-à-fait typique. Dans mon précédent mémoire, j'ai reproduit des figures sûr lesquelles étaient mises en évidence des discontinuités tout à fait marquées de certaines propriétés du benzène. Mais la courbe représentant la tension superficielle du benzène en fonction de la température est si plate qu'il est très difficile de déceler la position des points de discontinuité. Certains de ces points semblent très nettement corres-

[1] *Phil. Trans.*, 184, 647 (1893).

pondre à des discontinuités dans la courbe des densités, mais pour certaines parties de la courbe on ne peut rien avancer de défini. De nouvelles expériences doivent alors être faites et on a besoin de déterminations plus précises et plus nombreuses.

Quoiqu'il en soit, le nombre d'exemples cités où apparaissent les phénomènes que j'ai décrits, est assez grand pour que l'on se rende compte que toutes les substances sont bâties suivant une loi commune.

L'expérience montre que la discontinuité est le caractère général de toutes les substances. Cependant, il arrive que ce caractère n'apparaisse pas toujours du fait de certaines compensations. Par exemple, la tension superficielle mesurée par la méthode capillaire est donnée par une formule dans laquelle entrent plusieurs facteurs, tels que : la densité, l'élévation dans un tube capillaire ; la combinaison de ces facteurs peut entraîner des compensations telles que le résultat final ne puisse apparaître nettement avec son caractère discontinu. Ceci signifie que dans un cas comme celui du benzène on n'a pas affaire à un cas exceptionnel. Il suffit d'étudier diverses propriétés d'un même corps et soit l'une soit l'autre présente nettement et sans ambiguïté, le caractère de discontinuité. Ce caractère paraît bien nettement dans les courbes des tensions de vapeur.

On peut établir que la courbe tension superficielle-température s'accorde avec une très grande précision avec des équations exponentielles de la forme :

$$(1) \qquad \alpha + A = Ae^{\lambda T}$$

$$(2) \qquad \alpha + B_1 = A_1 e^{\lambda_1 T}$$

$$(3) \qquad \alpha + B_2 = A_2 e^{\lambda_2 T}, \text{ etc...}$$

dans lesquelles α est la tension superficielle, T la température en degrés centigrades, A, B, etc., avec ou sans indices sont des constantes caractéristiques de chaque branche de courbe. Ainsi, le phénomène peut être représenté par une seule et même fonction valable dans toute l'échelle des températures ; il suffit de choisir les constantes qui conviennent pour les différents intervalles de température.

L'équation (1) est celle qui correspond à l'intervalle portant du point critique. Elle diffère des équations (2) et (3) et suivantes seulement par le fait que les deux constantes A et B sont identiques (A = B). Dans les autres équations les constantes correspondantes sont différentes.

Il est donc possible de donner une expression qui n'exclut même pas la région critique pour être satisfaite, comme le faisait la for-

mule de Eotvos-Ramsay. De cette considération il apparaît du point de vue de ces auteurs, plus logique de conclure au moins, que dans la région critique toutes les substances sont soumises à un processus d'association. Le fait d'avoir une expression qui pour être satisfaite, exclut la région critique, les auteurs précités laissèrent de côté cette région et fondèrent leurs conclusions seulement sur l'allure de la courbe aux températures les plus basses.

Donc, au point de vue exposé dans ce mémoire, toutes les substances se comportent de la même manière (1). Il peut arriver que, dans certains cas, les courbes représentant une certaine propriété se présentent sans courbure très prononcée, il se peut aussi que les branches de courbes soient placées de telle sorte qu'une ligne droite puisse passer à peu près le long d'elles, (dans un tel cas de petites mais systématiques déviations sont observables le long de la ligne droite tracée). Dans d'autres cas, les constantes des équations sont telles que les courbures des diverses courbes sont très différentes, et alors celles-ci seront nettement distinctes de la ligne droite. De telles différences sont dues à des différences dans les dimensions moléculaires relatives aux diverses substances. Elles peuvent être très différentes, mais la loi, telle qu'elle a été énoncée plus haut, reste tout à fait générale.

Il apparaît ainsi que la classification des substances en « normales» et « associées » doit être revisée ; en aucune façon une telle classification ne s'accorde encore avec les multiples faits relatés plus haut.

Exposé de la théorie. — Au lieu de se servir des règles empiriques comme celles mentionnées ci-dessus, il est possible de donner une théorie générale qui permet de déduire l'état moléculaire sous toutes conditions.

Le poids moléculaire d'un liquide peut être déterminé selon la théorie proposée, en appliquant les lois de Van Hoff aux systèmes qui se séparent en deux couches liquides superposées dans lesquelles les deux phases doivent contenir le même nombre de molécules, par unité de volume, les deux solutions étant isoosmotiques. On arrive au même résultat se basant sur la théorie de la tension superficielle (2).

Les corps purs qui se condensent au-dessous de leur point cri-

(1) Voir *Phil. Mag.*, July 1925 ; *Z. Phys. Chemie*, t. **112**, p. 1924 ; *J. Ch. Phys.*, *Loc. cit.*

(2) *Phil. Mag.*, nov. 1918 ; *ibid.*, mai 1926.

tique obéissent exactement aux mêmes lois. Tandis que dans le premier cas la condensation s'effectue dans un solvant, dans ce cas le solvant est absent. Cette analogie permet donc de formuler une loi suivante :

Le liquide et sa vapeur en équilibre contiennent le nombre égal de molécules par unité de volume. — Ainsi, le facteur d'association d'un liquide peut être déterminé comme le rapport (x) entre la densité du liquide (δ_l) et celle de la vapeur (δ_v).

$$x = \frac{\delta_l}{\delta_v}.$$

Ce rapport varie avec la température indiquant qu'il doit y avoir des transformations moléculaires dans l'état liquide en fonction de la température. Il s'agit ici des réactions moléculaires successives qui sont de la nature des phénomènes de dissociation, c'est-à-dire une réaction se termine quand une autre commence.

Le caractère discontinu des propriétés physiques des liquides en fonction de la température est très important à ce point de vue. Les points anguleux correspondent à des proportions simples indiquant les étapes par lesquelles ces réactions passent. Il est ainsi possible de les exprimer par des formules chimiques avec des coefficients et indices bien définis.

$$2A = A_2$$
$$nA_2 = A_{2n}$$
$$mA_{2n} = A_{2mn}.$$

La complexité moléculaire devient donc assez élevée à des basses températures. Cela est d'accord avec les vues de Bragg qui est arrivé à une conclusion pareille comme résultat de ces recherches (Voir Nature, (3) v. III, p. 428). On peut mentionner aussi le fait observé par Tammann que des centres de cristallisation visible à l'ultramicroscope se forment dans le voisinage du point de fusion. Ce fait se trouve en bon accord avec les travaux de M. Katz.

Il est aussi bien probable que la même théorie s'applique aussi dans le cas du liquide en équilibre avec sa glace [1] car les conditions d'équilibre y sont probablement les mêmes [2].

[1] E. K. Rideal, *An introduction to surface chemistry*, Cambridge, 177 (1926).

[2] Un exposé plus étendu de la théorie se trouve dans le *Bull. Soc. Chim. de France*, févr. 1928, p. 163, ainsi que dans le *Phil. Mag.* mai 1926, *ibid.*, mars 1927.

Conclusion

Comme résultat de la théorie énoncée, on peut formuler un principe général permettant de calculer le nombre de molécules lorsque l'on a affaire à d'autres systèmes que les systèmes gazeux, et en déduire la complexité moléculaire à toutes températures. On peut voir que celà peut se faire pour des systèmes qui exercent extérieurement la même pression et qui sont par conséquent équimoléculaires. Ces conditions peuvent coïncider avec l'état d'équilibre comme par exemple, dans le cas de la vapeur saturante, ou non, comme dans le cas de systèmes gazeux, où pour maintenir l'équilibre il faut introduire une membrane. On peut voir que la loi d'Avogadro n'est qu'un cas particulier du principe énoncé ci-dessus.

DISCUSSION

M. Briner. — Si j'ai bien compris, M. Antonof propose d'assimiler la liquéfaction à une polymérisation. Dans ce cas il y aurait opposition complète avec la conception de la continuité de l'état gazeux et de l'état liquide.

Il serait donc intéressant que M. Antonoff prît en considération les chaleurs de liquéfaction ou de vaporisation (qui représenteraient alors dans ses idées des chaleurs de polymérisation et de dépolymérisation) en leur appliquant les lois du déplacement de l'équilibre chimique.

M. Marinesco. — 1. D'abord, la question de l'association dans les liquides a été étudiée quantitativement par Debye lui-même, qui a montré [1] qu'à partir du champ que les dipôles créent autour d'eux on peut exprimer la variation de la tension superficielle avec T ; que des relations existent entre cette tension σ, T_k, $\frac{M}{d}$, exprimées par une équation identique à l'ancienne formule empirique d'Eötvös, qui se trouve ainsi théoriquement confirmée.

2. D'après les discontinuités dans les courbes de la tension superficielle, M. Antonoff admet qu'il s'agit des couplages moléculaires (associations) ; mais les couplages entre les dipôles diminuent la polarité du milieu. On devrait donc retrouver, par les méthodes des constantes diélectriques (qui sont cependant très sensibles), les

[1] *Physik. Z.*, **21**, 174 (1920).

mêmes discontinuités que celles de M. ANTONOFF. Or, excepté les changements d'états physiques (congélation, ERRERA), on n'a pas trouvé jusqu'ici des variations brusques de E d'un liquide. Certainement, les couplages moléculaires existent, mais le degré d'association varie d'une manière continue avec la température et c'est dans ce sens qu'interviennent les résultats des mesures de constantes diélectriques.

M. FRANKENBURGER. — Stehen die hier geschilderten Effekte Ihrer Meinung nach im Zusammenhang mit den Feststellungen von BAKER und SMITS, dass extrem getrocknete Flüssigkeiten wie Benzol ú. s. w. bedeutend höhere Siedepúnkte und Molekúlargewichte besitzen wie dieselben Flussigkeiten im ungetrockneten Zústand ?

LES STATISTIQUES QUANTIQUES ET LEUR APPLICATION AUX RÉACTIONS PHOTOCHIMIQUES

PAR M.

Léon BRILLOUIN (Paris)

RÉSUMÉ. — L'auteur rappelle les définitions essentielles des nouvelles statistiques de BOSE et de FERMI. Il montre qu'on peut arriver aux mêmes formules en partant de postulats très différents, et développe une théorie unique, qui comprend toutes les autres comme cas particuliers. Cette nouvelle théorie est avantageuse en ce qu'elle permet de résoudre très simplement les problèmes de cinétique chimique : les vitesses de réactions photochimiques, quelque compliquées qu'elles soient, se calculent aussi très aisément.

1. Introduction. — Différentes méthodes statistiques ont été développées ces dernières années, à propos des problèmes de quanta ; ces méthodes peuvent s'appliquer à l'étude d'un système matériel, composé de molécules ou d'atomes, elles permettent aussi la recherche de la répartition du rayonnement isotherme, par l'usage de l'hypothèse des photons ou quanta de lumière. J'ai établi récemment [1] un parallèle de ces diverses méthodes, et indiqué un raisonnement très général, qui permet de retrouver à volonté l'une ou l'autre des différentes statistiques. Cette méthode nouvelle présente l'avantage de se prêter très aisément au calcul des vitesses des réactions photo-chimiques. Je présenterai d'abord, sous une forme très générale, ces calculs statistiques, et montrerai, pour terminer, comment ils s'appliquent aux problèmes de photo-chimie.

[1] *C. R.*, **184**, 589 (1927) ; *Ann. Phys.*, **7**, 315-331 (1927).

On ramène toujours le problème à celui d'une répartition de jetons entre un certain nombre de cases. Ces jetons sont les molécules, si l'on veut étudier un gaz, ou bien des quanta de lumière $h\nu$, s'il s'agit du rayonnement. Pour chacun de ces projectiles, nous définissons son état actuel par trois coordonnées de position (x_1, x_2, x_3) et les trois moments p_1, p_2, p_3 ; la quantité de mouvement totale p du projectile est donnée par :

$$p^2 = p_1^2 + p_2^2 + p_3^2. \tag{1}$$

Le projectile est assujetti à rester dans une enceinte de volume V ; son énergie est purement cinétique, et définie par les formules :

$$\text{E} = \frac{p^2}{2m} \text{ (molécule } m\text{)} \qquad \text{ou} \qquad \text{E} = h\nu = pc \text{ (photon } h\nu\text{)}. \tag{2}$$

Dans l'extension en phase (espace à 6 dimensions $x_1, x_2, x_3, p_1, p_2, p_3$) l'état instantané d'un projectile est représenté par un point. Les conditions de quanta obligent à admettre que cette extension est composée de cellules d'étendue finie h^3. Deux points représentatifs situés dans une même cellule sont supposés indiscernables ; ils correspondent à deux projectiles ayant mêmes coordonnées, mêmes moments, et dont l'évolution se poursuivra parallèlement.

La forme des cellules ne nous est pas connue, mais ceci ne nous gênera pratiquement pas ; nous aurons à évaluer le nombre g de cellules comprises dans un volume Φ d'extension en phase ; si Φ est très grand par rapport à h^3, nous nous contenterons de l'évaluation :

$$g = \frac{\Phi}{h^3}. \tag{3}$$

Cherchons, par exemple, les projectiles dont les positions sont quelconques (à l'intérieur de V) et dont la quantité de mouvement est comprise entre p et $p + \Delta p$; Δp sera une grandeur très petite devant p, mais grande par rapport aux dimensions d'une cellule.

Le volume Φ d'extension en phase s'obtient en multipliant le volume V de l'extension en configuration par le volume de l'extension en moments ; dans cette dernière extension, la condition ci-dessus définit une couche sphérique de rayon p et d'épaisseur Δp ; son volume est $4\pi p^2 \Delta p$; donc :

$$\Phi = \text{V} 4\pi p^2 \Delta p, \qquad g = \text{V} \frac{4\pi p^2}{h^3} \Delta p. \tag{4}$$

Dire que la quantité de mouvement est comprise entre p et $p + \Delta p$,

c'est affirmer que l'énergie de la particule est comprise entre E et E + ΔE ; suivant qu'il s'agit de particules matérielles ou de photons, on utilisera l'une ou l'autre des relations (2), et l'on trouvera

$$(5\,a) \qquad g = \frac{2\pi V}{h^3}\,(2m)^{\frac{3}{2}}\,E^{\frac{1}{2}}\,\Delta E \qquad \text{pour le gaz,}$$

$$(5\,b) \qquad g = V\,\frac{4\pi E^2}{h^3 c^3}\,\Delta E = V\,\frac{4\pi\nu^2}{c^3}\,\Delta\nu \qquad \text{pour les photons.}$$

Dans ce dernier cas, on admet qu'il faut doubler le résultat pour tenir compte des deux types de polarisation de la lumière ; donc

$$(5\,c) \qquad g = V\,\frac{8\pi\nu^2}{c^3}\,d\nu.$$

2. **Les diverses statistiques.** — Le problème statistique est alors le suivant : de combien de manières différentes peut-on répartir un certain nombre de projectiles, à raison de n_i par couche d'énergie E_i, le nombre g_i des cases dans chaque couche étant donné par les formules (5) ?

La réponse dépendra essentiellement du procédé employé pour la numération ; il y interviendra deux définitions distinctes : 1° celle des divers cas considérés comme possibles ; 2° le critérium utilisé pour distinguer les répartitions différentes.

Si l'on suit les méthodes de la *statistique classique*, on admet qu'on peut, *à priori*, distinguer un projectile d'un autre [1] ; soient N projectiles a_1, a_2,.... a_N , et un certain nombre de cases b_1, b_2, ... b_g ; si nous mettons l'objet a_1 dans la case b_1, et a_2 dans b_2, nous avons une répartition distincte de celle obtenue en mettant a_1 dans b_2 et a_2 dans b_1. Au point de vue des divers cas considérés comme possibles, on admet ordinairement l'indifférence des objets ; c'est-à-dire qu'on peut, avec une chance égale, ajouter un objet dans une case déjà occupée ou le placer dans une case vide.

[1] Dans les statistiques classiques, on utilisait au début des calculs, l'hypothèse des projectiles distincts *a priori*, puis, à la fin des calculs, on tentait de supprimer cette hypothèse auxiliaire. Ceci se faisait en divisant par N ! le nombre de répartitions obtenues. Ce dernier point a fait l'objet de très vives critiques ; de nombreuses discussions entre Ehrenfest, Planck, Schrödinger et Einstein aboutirent à la conclusion que la division par N! était erronée. Je ne veux pas insister sur ce point délicat, que je me réserve de reprendre en détail ultérieurement. C'est pour éviter cette difficulté, et ne garder que l'essentiel du calcul classique, que j'y ai introduit explicitement l'hypothèse des projectiles distincts *a priori*.

Dans les *statistiques nouvelles* [1], tous les projectiles sont considérés comme identiques *a priori* ; les deux répartitions distinguées ci-dessus ne compteront que pour une seule : un objet a dans b_1 et un autre dans b_2. On ne distingue les répartitions que par le nombre global d'objets placés dans chaque case. A cette convention vient s'ajouter celle des cas possibles : pour Bose et Einstein il y a indifférence des objets, on peut aussi bien en ajouter un dans une case occupée que le placer dans une case vide. Pour Pauli, Dirac et Fermi, chaque objet suffit à remplir une case, et l'on ne peut en placer plus d'un.

L'application de ces définitions est extrêmement simple ; prenons d'abord les *définitions classiques* ; nous avons N objets distincts, à répartir à raison de n_i par couche E_i ; le nombre des cases dans la couche E_i est g_i. Nous cherchons d'abord de combien de manières différentes nous pouvons former les groupes n_1, n_2, ... n_i... qui reviendront ensuite à chaque couche. Ce nombre est :

$$\frac{N!}{n_1!\, n_2! \cdots n_i! \cdots} = \frac{N!}{\prod_i (n_i!)} \tag{6}$$

Dans la couche E_i nous avons maintenant n_i objets distincts à répartir entre g_i cases, chaque objet pouvant être placé dans une case quelconque ; ceci donne $g_i^{n_i}$ distributions. Groupons ces deux résultats, et nous obtenons le nombre W des répartitions élémentaires pour lesquelles il y a n_i ; particules d'énergie E_i ;

$$W = N! \prod_i \left(\frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \right) \tag{7}$$

ou, par la formule de Stirling :

$$\log W = N \log N + \sum_i [- n_i \log n_i + n_i \log g_i]. \tag{8}$$

Lorsqu'on recherchera la distribution la plus probable, on

[1] S.-N. Bose, *Z. Physik*, **26**, 178 (1924) ; **27**, 384 (1924).
A. Einstein, *Berl. Acad.*, 261 (1924) ; 3 et 18 (1925).
E. Schrödinger, *Physik. Z.*, **27**, 95 (1926).
E. Fermi, *Nuovo Cim.*, **1**, 145 (1924) ; *Atti Lincei* (6), **3**, 145 (1926) ; *Z. Physik.*, **36**, 902 (1926).
W. Heisenberg, *Z. Physik*, **38**, 411 (1926).
P.-A.-M. Dirac, *Proc. Roy. Soc.*, **112**, 661 (1926).

annulera la variation de log W pour une série de variations δn_i, le nombre total N des objets et l'énergie totale U étant constants.

$$N = \sum_i n_i \qquad U = \sum_i n_i E_i \tag{9}$$

Dans la formule 8, le terme en N log N est donc une constante et ne joue aucun rôle.

Admettons maintenant l'*identité des projectiles* ; la séparation des objets en groupes $n_1, n_2, \ldots n_i \ldots$ attribués aux différentes couches ne peut se faire que d'une seule manière. Comment s'effectue ensuite la répartition dans une couche ?

Suivant Fermi et Dirac, nous ne pourrons placer qu'un objet par case. Nous devrons donc chercher les combinaisons sans répétitions de g_i cases, n_i à n_i. Leur nombre est :

$$w_i = \frac{g_i!}{n_i!\,(g_i - n_i)!}. \tag{10}$$

Pour toutes les couches, cela nous donne :

$$W = \prod_i w_i = \prod_i \frac{g_i!}{n_i!\,(g_i - n_i)!} \tag{11}$$

et, par la formule de Stirling :

$$\log W = \sum_i g_i \log g_i + \sum_i [-n_i \log n_i + (n_i - g_i) \log (g_i - n_i)]. \tag{12}$$

Dans la recherche du maximum de log W, le premier terme est constant, c'est une donnée du problème ; le nombre total N des objets ne figure pas dans la formule.

Si nous admettons les définitions de Bose et Einstein, nous pourrons placer un nombre quelconque d'objets dans chaque case. Nous compterons donc le nombre des combinaisons *avec répétitions*, de g_i cases n_i à n_i : ceci nous conduit aux formules :

$$w_i = \frac{(g_i + n_i - 1)!}{n_i!\,(g_i - 1)!} \tag{13}$$

$$W = \prod_i w_i = \prod_i \frac{(g_i + n_i - 1)!}{n_i!\,(g_i - 1)!} \tag{14}$$

$$\log W = -\sum_i g_i \log g_i + \sum_i [-n_i \log n_i + (n_i + g_i) \log (g_i + n_i)], \tag{15}$$

les nombres n_i et g_i étant très grands, on peut confondre $g_i - 1$ avec g_i.

Cette dernière statistique est la seule qui conduise, pour le cas du rayonnement, à la formule bien connue de PLANCK, parmi les trois méthodes envisagées ici.

Les trois formules ci-dessus peuvent être résumées sous une forme unique, si l'on fait abstraction des termes constants A dont le rôle est nul.

$$(16)\begin{matrix} a \\ b \\ c \end{matrix} \qquad \log W = A - \Sigma n_i \log n_i + \begin{cases} \Sigma(n_i - g_i)\log(g_i - n_i) \\ \quad \cdots \text{ Fermi Dirac} \\ \Sigma n_i \log g_i \\ \quad \cdots \text{ classique} \\ \Sigma(n_i + g_i)\log(g_i + n_i) \\ \quad \cdots \text{ Bose-Einstein} \end{cases}$$

3. Discussion, recherche d'une théorie unique. — Il est curieux de constater que des définitions aussi différentes conduisent à des formules si voisines; si l'on applique les différentes statistiques aux gaz, les différences sont infimes, et ne pourraient se manifester que dans les conditions dites des *gaz dégénérés*, c'est-à-dire aux très basses températures et très fortes concentrations.

J'ai voulu rechercher si des formules du type (16) ne pouvaient être obtenues par une théorie unique.

De la théorie classique, je garderai l'hypothèse des projectiles bien distincts les uns des autres, quoique de propriétés semblables ; mais j'admettrai que ces projectiles ne sont pas indépendants : la probabilité de placer un de ces objets dans une case déjà occupée dépend du nombre des occupants précédents ; je ferai, à ce sujet, l'hypothèse très simple suivante : chaque case a, vide, une capacité 1 ; chaque projectile a un volume a dans l'extension en phase à 6 dimensions ; une case qui contient un projectile dispose encore d'une place libre $1 - a$; si elle en contient p, la place restée libre est $1 - pa$.

Je suivrai la marche indiquée plus haut, à propos de la théorie classique et diviserai d'abord mes N projectiles en paquets n_1, $n_2, \ldots n_i, \ldots$ qui seront attribués aux couches d'énergies E_1, E_2, ... $E_i \ldots$ Le nombre de ces répartitions est toujours donné par la formule (6).

Je prends maintenant les n_i objets à répartir entre les g_i cases du niveau E_i. La probabilité de placer le premier objet est g_i ; pour le second, il reste $g_i - a$ places libres ; et pour le $p^{\text{ième}}$, $g_i - (p-1)a$. Le nombre des répartitions possibles est donc :

$$(17) \qquad \begin{cases} \omega_i = g_i(g_i - a)\,(g_i - 2a)\cdots(g_i - (n_i - 1)a) \\ \quad = a^{n_i}\,\dfrac{g_i}{a}\left(\dfrac{g_i}{a} - 1\right)\cdots\left(\dfrac{g_i}{a} - n_i + 1\right) \end{cases}$$

ou, d'après les propriétés des fonctions Γ :

$$\omega_i = a^{n_i} \frac{\Gamma\left(\frac{g_i}{a} + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{g_i}{a} - n_i + 1\right)}. \tag{18}$$

Le nombre total des répartitions, qui donnent n_i projectiles par couche E_i est donc obtenu en multipliant (6) par (18), soit :

$$W = N! \prod_i \frac{a^{n_i}}{n_i!} \frac{\Gamma\left(\frac{g_i}{a} + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{g_i}{a} - n_i + 1\right)} \tag{19}$$

En pratique, les nombres n et g seront grands, et je pourrai appliquer la formule de STIRLING, en remplaçant $\Gamma(x)$ par x^x, :

$$W = N^N \prod_i \frac{g_i^{\frac{g_i}{a}}}{n_i^{n_i} (g_i - a n_i)^{\frac{g_i}{a} - n_i}} \tag{20}$$

d'où :

$$\left\{ \begin{aligned} \log W &= \frac{1}{a} \sum_i g_i \log g_i + N \log N \\ &\quad + \sum_i \left[- n_i \log n_i + \left(n_i - \frac{g_i}{a} \right) \log (g_i - a n_i) \right]. \end{aligned} \right. \tag{21}$$

J'admettrai tout d'abord que N, nombre total des projectiles, est une constante, ainsi que les g_i ; je vois que ma formule générale est du type (16) et me permet, suivant la valeur de a, de retrouver les divers cas particuliers envisagés précédemment.

J'aurai à faire les hypothèses suivantes :

1° *Hypothèse de Fermi, Dirac*, $a = 1$.

Chaque objet remplit complètement une case, et ne laisse pas de place libre pour y mettre d'autres objets ; je retrouve une formule du type 16*a*.

2° *Hypothèse classique* ; *indépendance des projectiles*.

Il me suffit, pour l'obtenir, de poser $a = 0$.

3° *Attraction des projectiles*, $a = -1$.

Dans cette hypothèse, la probabilité de placer un projectile, dans une case qui en contient déjà p, est égale à $1 + p$. Je retrouve alors une formule analogue à celle de BOSE-EINSTEIN.

4. Discussion, cas du rayonnement noir. — Les trois formules 16, ou leurs équivalentes 21, donnent des résultats extrêmement voisins, lorsqu'on les applique à la répartition des molécules d'un gaz ; c'est le fameux problème des gaz dégénérescents, qui ne conduit jusqu'à présent, à aucun résultat pratiquement observable.

Pour le rayonnement, il en est autrement, et l'on sait que la formule de BOSE-EINSTEIN permet seule de retrouver la loi de PLANCK. Ma formule est un peu différente, puisque le nombre total N des projectiles y figure ; aussi n'est-il pas inutile de reprendre la déduction de près. Je suppose donc que les projectiles soient des photons $h\nu$, et je cherche leur répartition la plus probable entre les divers niveaux d'énergie. Je me donne l'énergie totale :

$$U = \sum_i n_i E_i = \sum_i n_i h\nu_i \tag{22}$$

pour simplifier la discussion, je supposerai que le nombre total N des projectiles est constant ; les nombres de cases g_i de chaque niveau sont des constantes.

Quelle sera la variation de log W ?

$$\delta \log W = \sum_i \delta n_i [-\log n_i + \log (g_i - a n_i)] = \sum_i \delta n_i \log \frac{(g_i - a n_i)}{n_i}. \tag{23}$$

Pour trouver la répartition la plus probable, je drois écrire que δ log W est nul, lorsque la condition auxiliaire

$$\delta U = \sum E_i \delta n_i = 0 \tag{24}$$

est remplie ; je dois donc poser, en multipliant cette équation par $-\beta$ et l'ajoutant à la précédente :

$$\delta \log W - \beta \delta U = \sum_i \delta n_i \left[\log \frac{(g_i - a n_i)}{n_i} - \beta E_i \right] = 0. \tag{25}$$

En égalant à zéro chacun des coefficients des δn_i, j'obtiens les relations :

$$\frac{(g_i - a n_i)}{n_i} = e^{\beta E_i} \quad \text{ou} \quad n_i = \frac{g_i}{e^{\beta E_i} + a}. \tag{26}$$

Dans cette formule, je vois qu'il me faut prendre la troisième

hypothèse du paragraphe précédent ($a = -1$) pour retrouver l'expression de PLANCK :

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\beta E_i} - 1} = V \frac{8\pi\nu_i^2 d\nu}{c^3} \frac{1}{e^{\beta h\nu_i} - 1} \tag{27}$$

en utilisant la valeur (5c) de g_i ; l'énergie du rayonnement de fréquence ν_i (à $d\nu_i$ près) s'obtient en multipliant cette expression par $h\nu_i$; je retrouve donc la loi de PLANCK, le coefficient β valant $\frac{1}{kT}$ ainsi qu'il est classique de le démontrer.

5. Les fluctuations du rayonnement. — Il n'est pas sans intérêt de voir que les lois particulières d'attractions (ou de couplage) entre les photons donnent une explication simple des fluctuations du rayonnement. Il s'agit là d'un problème très important soulevé par EINSTEIN, et qui a attiré l'attention de nombreux chercheurs [1].

Soit un écart m_i à partir du nombre le plus probable $\overline{n_i}$ des particules réparties sur le niveau d'énergie E_i

$$n_i = \overline{n_i} + m_i.$$

quelle sera la probabilité de cet écart ? Nous l'obtiendrons en cherchant un développement en série de Taylor

$$\log W = \log \overline{W} + m_i \frac{\partial}{\partial n_i} \log \overline{W} + \frac{m_i^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial n_i^2} \log \overline{W} + \ldots \tag{28}$$

La formule 25 nous donne la valeur de la dérivée de log W par rapport à n_i ; nous pouvons toujours supposer, que N reste constant, et écrire

$$\frac{\partial \log W}{\partial n_i} = \log \frac{g_i - a\overline{n_i}}{\overline{n_i}} - \beta E_i = 0 \tag{29}$$

$$\frac{\partial^2 \log W}{\partial n_i^2} = -\frac{g_i}{\overline{n_i}(g_i - a\overline{n_i})}$$

le raisonnement sera valable pour toutes les valeurs de la constante a ; le cas du rayonnement correspond à l'hypothèse $a = -1$.

[1] A. EINSTEIN, *Physik. Z.*, **10**, 189 (1909) ; H.-A. LORENTZ, *Les théories statistiques en thermodynamique*, Leipzig, Teubner, 1916 ; W. BOTHE, *Z. Physik*, **20**, 145 (1923) ; **23**, 214 (1924) ; **41**, 345 (1927).

Dans ce dernier article, Bothe retrouve la formule de fluctuations au moyen d'hypothèses très voisines des miennes, mais sa démonstration indirecte n'est pas très satisfaisante.

La formule 28 nous donne alors :

$$W = \overline{W} e^{-\frac{g_i}{\bar{n}_i(g_i - a\bar{n}_i)} \frac{m_i^2}{2}} \tag{30}$$

Il en résulte que le carré moyen des fluctuations m_i est égal à :

$$\overline{m_i^2} = \bar{n}_i \left(1 - a \frac{\bar{n}_i}{g_i}\right). \tag{31}$$

Lorsqu'il y a indépendance des projectiles ($a = 0$) nous retrouvons le résultat classique ; mais l'hypothèse du couplage des photons ($a = -1$) nous conduit automatiquement à la formule de fluctuations d'EINSTEIN.

6. Discussions, comparaison avec d'autres déductions de la formule de Planck. — Les raisonnements précédents montrent que l'on doit admettre l'hypothèse du couplage entre les photons, si l'on veut retrouver correctement les lois du rayonnement noir [1]. Ce qui est particulier à la théorie que j'ai développée, c'est la manière dont elle précise les conditions dans lesquelles se produit cette association des quanta.

Pour poursuivre la discussion, il nous faut rappeler une relation simple, entre l'évaluation du nombre de cases (formule 5*c*) et le dénombrement des modes de vibration d'une enceinte vide ; ce dernier calcul a été présenté par JEANS, sous une forme devenue classique. Lorsqu'on cherche les modes de vibration propre d'une enceinte, de volume V, on trouve qu'il en existe

$$d\mathfrak{N} = V \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \Delta\nu \tag{32}$$

dont la fréquence est comprise entre ν et $\nu + \Delta\nu$. Ce nombre est donc égal au nombre des cases h^3 pour le même intervalle, et il est naturel d'admettre que chaque case correspond à l'un des modes de vibration.

Considérons maintenant un atome, placé dans l'enceinte V ;

[1] Ce point a déjà été noté depuis le début de la théorie des quanta ; Planck admet qu'un résonateur peut prendre une énergie $h\nu$, $2h\nu$... $ph\nu$... ; JEANS [*Report on Radiation*, Phys. Soc. London, 1916] est obligé de faire une hypothèse semblable. LOUIS DE BROGLIE [*Ann. phys.*, **3**, 86 (1925), chap. VII] insiste aussi sur la nécessité de l'association des quanta de lumière en groupes ayant même onde de phase.

nous supposons, pour simplifier, que cet atome possède seulement deux niveaux d'énergie e_1 et e_2, avec :

$$e_1 - e_2 = h\nu. \tag{33}$$

Dans un mémoire célèbre [1], EINSTEIN a étudié les conditions d'absorption et d'émission qui permettraient à cet atome d'être en équilibre avec le rayonnement de l'enceinte. Il énonça à ce sujet les lois suivantes :

$$\begin{cases} \text{probabilité d'absorption de } h\nu & B\rho_\nu \\ \text{probabilité d'émission de } h\nu & A + B\rho_\nu \end{cases} \tag{34}$$

avec :

$$\frac{A}{B} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}$$

$\rho_\nu \Delta\nu$ étant la densité moyenne d'énergie du rayonnement $(\nu, \nu + \Delta\nu)$ dans l'enceinte.

La valeur numérique du rapport $\frac{A}{B}$ apparaît, dans cette formule, comme assez mystérieuse dans son origine. Nous allons montrer que ces lois sont identiques à celles que nous avons admises au paragraphe précédent.

Au lieu de l'énergie ρ_ν du rayonnement, introduisons la valeur u_ν de l'énergie moyenne d'un des résonateurs de rayonnement. Tenant compte du dénombrement (formule 32) nous écrirons

$$\rho_\nu \Delta\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} u_\nu \Delta\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \bar{p}_\nu \Delta\nu \qquad u_\nu = \bar{p}_\nu h\nu \tag{35}$$

en appelant $\bar{p}$ le nombre moyen de quanta $h\nu$ par résonateur ν.

Comparons les formules (34) et (35), et nous voyons que les lois d'EINSTEIN peuvent se mettre sous laforme

$$\begin{cases} \text{probabilité d'émission} & = A(1 + \bar{p}_\nu) ; \\ \text{probabilité d'absorption} & = A\bar{p}_\nu \end{cases} \tag{36}$$

ce qui nous fournit les énoncés suivants :

I. — A un instant donné, l'atome ne peut échanger un quantum $h\nu$ qu'avec un seul des résonateurs de radiation, — ou, ce qui revient au même, avec une seule des cases h^3 relatives au rayonnement ν.

[1] A. EINSTEIN, *Physik. Z.* 28, 121 (1927). Voir aussi L. BRILLOUIN, *La théorie des quanta et l'atome de Bohr* (Conférences-rapports, Paris, 1922, chap. VI).

II. — La probabilité, pour l'atome, d'émettre un quantum $h\nu$ est proportionnelle à $1 + p$, p étant le nombre de quanta déjà présents dans la case h^3.

III. — La probabilité, pour l'atome, d'absorber un quantum $h\nu$ est proportionnelle au nombre p.

Il est très curieux de constater que les énoncés I et II sont identiques à ceux que j'ai été amené à formuler au paragraphe 3. Il y a donc concordance complète entre le point de vue que j'ai développé et les lois d'émission et d'absorption posées par EINSTEIN.

Cet exemple nous montre que les circonstances permettent d'identifier chacun des projectiles (photons ou atomes) et de le caractériser parmi ses semblables. L'identité complète des objets, admise par BOSE, est une fiction irréalisable; chacun des objets a suivi une voie différente, qui nous permet de le distinguer des autres ; le photon émis à un instant donné provient d'un atome déterminé, et les autres photons accumulés dans la même case avaient eu, auparavant des histoires bien distinctes.

7. Comparaison des différentes méthodes ; l'identification a priori des particules est nécessaire pour l'étude des problèmes cinétiques. — Nous pourrons maintenant revenir à la comparaison des diverses statistiques et mieux comprendre le rôle des postulats fondamentaux. Les statistiques de FERMI-DIRAC ou de BOSE-EINSTEIN ont une caractéristique commune, c'est d'étudier la répartition finale des projectiles (atomes ou photons), sans s'inquiéter de la nature des mécanismes élémentaires par lesquels cette répartition stable peut être pratiquement obtenue. On utilise la propriété évidente de l'identité des particules à distribuer, pour éviter de suivre isolément l'histoire de chacune d'elles ; ce qui importe, dans une répartition, c'est le nombre de particules présentes dans une case (ce qui signifie physiquement le nombre de particules ayant une énergie donnée) ; peu importe comment elles y sont arrivées.

Ces raisonnements sont excellents pour la recherche de l'état le plus probable, et des conditions d'équilibre ; mais il est un ordre de faits sur lesquels ils ne peuvent nous renseigner, c'est l'ensemble des *problèmes cinétiques*, entre autres ceux de *cinétique chimique*. Nous voudrions, par exemple, étudier la probabilité pour qu'une certaine molécule (de position et vitesse données) réagisse sur une autre molécule ; ou bien nous étudierons la réaction d'un atome (ou d'un électron) avec un photon. A ces catégories de problèmes, nous ne pouvons donner aucune réponse, parce que les statistiques

ont volontairement confondu toutes les particules (atomes, photons, électrons) à distribuer.

Or, dans un phénomène élémentaire, du genre des réactions ci-dessus, c'est un certain photon, ou un atome déterminé dont nous voulons savoir le sort. Du fait de leur histoire antérieure, les projectiles se trouvent individualisés et ne peuvent être confondus l'un avec l'autre. Pour étudier commodément les réactions, et en établir la cinétique, nous devons nous appuyer sur une statistique qui admette l'identification *a priori* des divers objets, *identiques en principe, mais distincts par leur histoire*. C'est à ce besoin que répond la théorie développée au paragraphe 3.

On peut accentuer cette différence de points de vue en précisant le sens physique des calculs : dans les statistiques de Bose-Einstein ou de Fermi-Dirac, on prend tous les projectiles, et on les lance à la fois dans toutes les cases. Nous voulons au contraire, dans notre nouvelle méthode, supposer que nous distribuons les objets, en les prenant l'un après l'autre pour les placer dans les diverses cases. Le premier processus est correct en théorie, mais irréalisable en pratique. Le second se rapproche beaucoup plus de la réalité physique ; dans celle-ci, en effet, les projectiles occupent à un instant donné certaines cases, et sautent les uns après les autres d'une case dans une autre, par suite de leurs actions mutuelles (chocs, par exemple).

8. **Formule générale pour toute réaction faisant intervenir les radiations. Application particulière à l'effet Compton.** — L'exemple traité au § 6 était particulièrement simple, puisque les deux réactions inverses étaient réduites l'une à l'absorption de lumière, l'autre à l'émission. Dans d'autres problèmes, il pourra y avoir simultanément absorption d'un ou plusieurs photons, et émission d'un ou plusieurs autres photons. Quelles lois de probabilité trouverons-nous dans ce cas ? C'est ce que divers auteurs [1] ont recherché, en procédant chaque fois suivant la méthode initiale indiquée par Einstein en 1917 : on posait *a priori* des règles arbitraires pour la loi d'action de la radiation, et l'on déterminait ensuite les coefficients arbitraires en s'as-

[1] W. Pauli, *Z. Physik*, **18**, 272 (1923) et **22**, 261 (1924) ; L.-S. Ornstein et H.-C. Burger, *Z. Physik*, **20**, 345 et 351 (1923) ; A. Einstein et P. Ehrenfest, *Z. Physik.*, **19**, 301 (1923) ; Jordan, *Z. Physik.*, **33**, 649 (1925) ; L. de Broglie, *Ondes et mouvement* (Gauthier-Villars, Paris, 1926), chap. xiv.

treignant à retrouver la loi de PLANCK pour le rayonnement noir.

Tous ces résultats se retrouvent bien plus aisément comme conséquences de la statistique développée au § 3. Nous commencerons par l'effet COMPTON, ordinairement décrit comme le choc d'un électron contre un photon. Résumons les conditions de cette collision.

Avant la transformation, nous avons un photon $h\nu_1$ et un électron d'énergie cinétique E_1 ; après le choc, ces grandeurs ont des valeurs $h\nu_2$ et E_2. Tout se réduit donc, au point de vue du rayonnement à ceci : prendre un photon dans une case A_1 de fréquence ν_1, pour le placer dans une case A_2 de fréquence ν_2. La conservation de l'énergie donne

$$h\nu_1 + E_1 = h\nu_2 + E_2. \tag{37}$$

Si p_1 et p_2 sont les nombres des photons dans les cases A_1 et A_2 avant le choc, ces nombres deviennent $p_1 - 1$ et $p_2 + 1$ après le choc. Nos règles de statistique nous obligent à admettre que la probabilité de prendre un photon dans la case A_1 est proportionnelle à p_1, tandis que la probabilité de le placer dans la case A_2 est proportionnelle à $p_2 + 1$. Nous écrirons donc que la probabilité globale du processus est de la forme

$$P_{12} = a_{12} p_1 (p_2 + 1) \tag{38}$$

Le phénomène inverse sera le retour d'un photon depuis la case A_2 (contenant initialement $p'_2 = 1 + p_2$ objets) jusqu'à la case A_1 qui en renfermait $p_1' = p_1 - 1$. Les deux cases A_1A_2 définissent la fréquence et aussi la direction de propagation des photons. En admettant que les mêmes cases interviennent dans les deux phénomènes réciproques, nous fixons bien que les directions des photons sont les mêmes, au signe près. La probabilité de notre réaction inverse sera, dans nos hypothèses

$$P_{21} = a_{21} p_2' (p_1' + 1) = a_{21} (p_2 + 1) p_1. \tag{39}$$

L'équilibre exige que le nombre des transformations $1 \to 2$ soit égal au nombre des retours inverses $2 \to 1$, lorsque tout est placé dans une enceinte à température T. Les nombres moyens de photons dans les cases A_1 et A_2 seront alors donnés par les formules suivantes, qui résultent de la loi du rayonnement noir de PLANCK

$$\overline{p_1} = \frac{1}{e^{\frac{h\nu_1}{kT}} - 1} \qquad \overline{p_2} = \frac{1}{e^{\frac{h\nu_2}{kT}} - 1}. \tag{40}$$

Nous devrons aussi tenir compte du fait que l'électron se trouve moins souvent dans un état d'énergie cinétique E_1 que dans celui d'énergie cinétique E_2, si E_1 est supérieur à E_2 ; la loi de répartition est de la forme

$$Be^{-\frac{E}{kT}}. \tag{41}$$

suivant une formule bien connue [1].

Au total, la fréquence moyenne des transformations $1 \rightarrow 2$ sera donnée par la formule

$$Ba_{12}\bar{p}_1(\bar{p}_2+1)e^{-\frac{E_1}{kT}} = Ba_{12}\frac{e^{\frac{-E_1+h\nu_2}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu_1}{kT}}-1\right)\left(e^{\frac{h\nu_2}{kT}}-1\right)} \tag{42}$$

et de même, les retours inverses seront donnés par

$$Ba_{21}\frac{e^{\frac{-E_2+h\nu_1}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu_1}{kT}}-1\right)\left(e^{\frac{h\nu_2}{kT}}-1\right)}. \tag{43}$$

Il y a équilibre si les deux expressions (42) et (43) sont égales ; or, en vertu de la relation (37), les exponentielles qui figurent au numérateur sont égales ; nous aboutissons donc à la relation

$$a_{12} = a_{21}. \tag{44}$$

Les probabilités des deux réaction inverses ont donc données par les formules 38 et 39 ; pour en mieux expliciter le sens, nous y remplacerons les coefficients p (nombre de photons par case) par leur expression en fonction des densités de rayonnement. Il suffit d'utiliser la formule $5c$, donnant le nombre de cases g par intervalle de fréquence ν, $\nu + d\nu$ pour trouver

$$p = \frac{V\rho(\nu)d\nu}{gh\nu} = \frac{c^3}{8\pi h\nu^3}\rho(\nu) \tag{45}$$

$\rho(\nu)d\nu$ étant la densité d'énergie du rayonnement de fréquence comprise entre ν et $\nu + d\nu$.

Les formules 38 et 39 prennent alors la forme

$$\begin{cases} P_{12} = A\rho(\nu_1)\left[\rho(\nu_2) + \dfrac{8\pi h\nu_2^3}{c^3}\right] \\ P_{21} = A\rho(\nu_2)\left[\rho(\nu_1) + \dfrac{8\pi h\nu_1^3}{c^3}\right]. \end{cases} \tag{46}$$

[1] Pour être tout à fait correct, il faudrait définir le terme « état d'énergie cinétique E », en introduisant les cases initiale et finale pour l'électron.

Le nouveau coefficient arbitraire A étant relié à a_{12} en a_{21} par la relation

$$A\,\frac{8\pi h\nu_1^3}{c_3}\,\frac{8\pi h\nu_2^3}{c_3} = a_{12} = a_{21}.$$

Ces règles (46) sont exactement celles qu'avaient obtenu EINSTEIN, EHRENFEST et PAULI.

Cet exemple est aisé à généraliser. Supposons une réaction photochimique, se produisant avec absorption des quanta $\nu_{a_1}\ \nu_{a_2}\dots\ \nu_{ak}$ et émission des quanta $\nu_{e_1}, \nu_{e_2}\dots\ \nu_{el}$; soient $p_{a_1}, p_{a_2}\dots\ p_{ak}$, les nombres de photons, avant la réaction, dans les cases où il convient de les prendre, et $p_{e_1}\ p_{e_2}\dots\ p_{el}$ les nombres de photons dans les cases où se trouveront placés les photons émis ; la probabilité de la réaction sera donnée par une formule analogue à 38, et qui s'écrira

$$\text{(47)}\qquad P = a p_{a1} p_{a2}\cdots p_{ak}(p_{e1}+1)(p_{e2}+1)\cdots(p_{el}+1)$$

Dans la réaction inverse, les nombres de photons dans les cases seront, avant la réaction

$$p'_{ak} = p_{ak} - 1 \qquad p'_{el} = p_{el} + 1$$

et la probabilité de la réaction inverse prendra la forme

$$\text{(48)}\qquad P' = a p'_{e1} p'_{e2}\cdots p'_{el}(p'_{a1}+1)(p'_{a2}+1)\cdots(p'_{ak}+1).$$

On démontrerait, tout comme dans le cas précédent, que le coefficient arbitraire a doit prendre la même valeur dans les deux formules.

Au lieu des nombres de photons par case, il est plus commode d'introduire les densités de rayonnement $\rho(\nu)$; les formules prennent alors l'aspect que voici

$$\text{(49)}\quad P = A\rho_{a1}\rho_{a2}\cdots\rho_{ak}\left(\rho_{e1}+\frac{8\pi h\nu_{e1}{}^3}{c^3}\right)\left(\rho_{e2}+\frac{8\pi h\nu^3{}_{e2}}{c^3}\right)\cdots\left(\rho_{el}+\frac{8\pi h\nu_{el}{}^3}{c^3}\right)$$

$$\text{(50)}\quad P' = A\rho_{e1}\rho_{e2}\cdots\rho_{el}\left(\rho_{a1}+\frac{8\pi h\nu^3{}_{a1}}{c^3}\right)\left(\rho_{a2}+\frac{8\pi h\nu^3{}_{a2}}{c^3}\right)\cdots\left(\rho_{ak}+\frac{8\pi h\nu^3{}_{ak}}{c^3}\right).$$

C'est la généralisation immédiate des formules 45 et 46, ainsi que de toutes celles présentées par de précédents auteurs.

Cet exemple montre la simplicité avec laquelle ma nouvelle méthode statistique permet de résoudre des problèmes fort délicats. On en trouvera des généralisations diverses dans un travail récent de BOTHE [1].

[1] *Z. Physik*, **46**, 327 (1928).

DISCUSSION

M. Francis Perrin. — La statistique de Bose-Einstein n'est plus acceptée pour les particules matérielles. La façon dont elle considère les molécules comme n'ayant aucune individualité est peut-être d'ailleurs excessive. Par exemple un choc élastique direct, échangeant simplement les vitesses entre deux molécules de même masse, serait forcément considéré comme un phénomène inexistant. De même pour un transfert d'activation (ou choc de 3e espèce) entre molécules voisines de même nature, considérées comme indiscernables.

ON THE THEORY OF UNIMOLECULAR GAS REACTIONS

BY

Oscar Knefler Rice (Pasadena)

Résumé. — La communication est un résumé des théories récentes des réactions unimoléculaires gazeuses. Ces théories sont fondées sur l'hypothèse que l'activation est produite par les chocs des molécules et utilisent la mécanique statistique dans le traitement des vibrations internes moléculaires, que l'on suppose échanger de l'énergie entre elles dans l'intervalle des chocs. Quelques considérations nouvelles sont aussi ajoutées. L'hypothèse des chocs a été récemment confirmée par la découverte de réactions dont les vitesses sont du premier ordre à hautes pressions, mais diminuent à basses pressions.

En général, la pression à laquelle la diminution doit commencer est plus petite pour les molécules les plus compliquées. La vitesse du premier ordre du pentoxyde d'azote a été supposée persister à une pression trop petite, mais aujourd'hui cela semble incertain. L'azométhane manifeste une diminution conforme à la pression. Les éthers éthylique et méthylique et l'aldéhyde propionique manifestent cette diminution pour une pression plus grande que celle prévue. Cela est expliqué par l'hypothèse que l'énergie ne peut se déplacer que dans des parties limitées de ces molécules dans l'intervalle entre les chocs.

La forme de la courbe donnant la vitesse spécifique en fonction de la pression, est déterminée par les hypothèses que nous avons faites sur le mécanisme par lequel l'énergie de l'activation produit la réaction. Les données confirment la supposition, que la molécule réagit quand l'énergie devient localisée dans une région particulière dans la molécule. Les considérations sur lesquelles cette hypothèse est fondée, sont discutées en détail.

L'effet de l'hydrogène est étudié, et l'on montre qu'il ne produit pas une plus grande activation que celle prévue. D'autres gaz ont un effet plus petit, ou des effets particuliers.

Much work having recently been done on homogeneous unimolecular gas reactions, both on the experimental and theoretical sides, it seems appropriate to the occasion to give a résumé of some of the recent work in this field, and to offer some suggestions as to the probable lines of future progress.

On the experimental side the study of this subject was opened by the discovery of the first reaction coming under the above category, the decomposition of nitrogen pentoxide [1]. This reaction has been extensively studied, and apparently is homogeneous and first order to pressures as low as [2] 0.001 cm. The only other reaction which is first order to a very low pressure, 0.025 cm., is the decomposition of azoisopropane [3]. All other reactions of the class to be considered which have been studied over a sufficiently wide range of pressures approach a first order character at high pressures, but at low pressures the specific rate falls off. Such reactions are the decompositions of azomethane [4], propionic aldehyde [5], diethyl ether [6], and dimethyl ether [7]. There are other unimolecular gas reactions known [8], but there are not sufficient data to decide whether their rates will fall off at low pressures.

On the side of theory the first attack was made long before the first unimolecular gas reaction was known, being applicable to practically any kind of reaction, and consisted in ARRHENIUS' famous explanation of the high temperature coefficients of reaction rates, i. e., thet heory that the molecules which actually react are activated molecules which have a high energy content. This theory has

[1] DANIELS and JOHNSTON, *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 53 (1921) ; HIRST, *J. Chem. Soc.*, **127**, 657 (1925).

[2] HUNT and DANIELS, *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 1602 (1925) ; HIRST and RIDEAL, *Proc. Roy. Soc.*, **109** A, 526 (1925) ; HIBBEN, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **13**, 628 (1927) ; *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 946 (1928).

[3] RAMSPERGER, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **13**, 849 (1927), *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 714 (1928).

[4] RAMSPERGER, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 912, 1495 (1927).

[5] HINSHELWOOD and THOMPSON, *Proc. Roy. Soc.*, **113**A, 221 (1926).

[6] HINSHELWOOD, *Proc. Roy. Soc.*, **114**A, 84, (1927).

[7] HINSHELWOOD and ASKEY, *Proc. Roy. Soc.*, **115**A, 215 (1927).

[8] See, e. g., HINSHELWOOD and HUTCHISON, *Proc. Roy. Soc.*, **111**A, 245 (1926) ; SMITH, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 43 (1927).

been put into a very general form by TOLMAN [1], and the ideas underlying the hypothesis are generally accepted.

Of the problems which then remain to be considered, we have two of outstanding importance. First, having granted that the reacting molecules are molecules of high energy content, we inquire into the manner in which this energy is acquired. Second, we desire to know something of the mechanism by which the energy produces the result. In answering the first of these questions it has been variously supposed that the energy is obtained through absorption of the thermal radiation necessarily present in the system, or through some special mechanism, or is obtained from the other molecules of the gas as the result of an occasional series of favorable collisions [2]. These questions have been largely considered in connection with the decomposition of nitrogen pentoxide, and the difficulty of finding a mechanism which will provide activated molecules fast enough to account for the rate of reaction is too well known to need repetition here. There appears to be little evidence in favor of the radiation hypothesis and a considerable amount of evidence has appeared which is opposed to it [3] though it would be extremely hard to demonstrate definitely that radiation can have no part in the reaction. Likewise it is possible to invent special mechanisms on which it is hard to get evidence, such as coupled quantum jumps [4]. On the other hand, no purely collisional hypothesis has appeared to provide adequate activation in the case of nitrogen pentoxide, unless it be the hypothesis of FOWLER and RIDEAL [5], involving extremely large deactivational diameters, or the chain reaction theory of CHRISTIANSEN and KRAMERS [6], but there are objectionable features to both [7]. It seems rather unfortunate, however, that the decomposition of nitrogen pentoxide was for so long the only unimolecular gas reaction known.

[1] TOLMAN, *Statistical Mechanics*, Chemical Catalog Co., New-York (1927) Chapter 21.

[2] For general reviews see Ref. 10 ; DANIELS. *Chem. Rev.*, **5**, 39 (1928) ; HINSHELWOOD, *Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems*, Oxford (1926), Chapter 5.

[3] LEWIS and MAYER, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **13**, 623 (1927) ; MAYER, *J Am. Chem. Soc.*, **49**, 3033 (1927) ; URE, THESIS, *California Institute of Technology* (1928) ; KASSEL *J. Am. Chem. Soc.*, in press.

[4] POLANYI, *Z. Physik*, **3**, 31 (1920).

[5] FOWLER and RIDEAL, *Proc. Roy. Soc.*, **113A**, 570 (1927).

[6] CHRISTIANSEN and KRAMERS, *Z. phys. Chemie*, **104**, 451 (1923).

[7] DANIELS, *Chem. Rev.*, **5**, 47 (1928) ; TOLMAN, YOST, and DICKINSON, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **13**, 188 (1927) ; B. LEWIS, *Science*, **66**, 331 (1927) ; TOLMAN, YOST and, DICKINSON, *Science*, **67**, 241 (1928).

as it has centered the first attention upon a case which is is undoubtedly exceptional. In every other thus far studied the various features are satisfactorily explained by a collision hypothesis, using ordinary kinetic theory diameters for all molecules including the activated ones, provided one takes into account the effect of the internal vibrations of the molecule, and the interchange of energy among them between collisions [1], and it will be the chief purpose of this paper to consider this theory in some detail. Our remaining task is to consider the detailed mechanism of the reaction, the second of the problems mentioned at the beginning of this paragraph, examining the entire matter in connection with the available experimental data.

The latter consists chiefly of measurements of specific reaction rate as a function of pressure and of temperature. As has been mentioned, the usual situation is for the specific rate to tend presumably to a definite value at high pressures, but fall off at low pressures. If low enough pressures could be reached the reaction might become second order. There are two features of the results we must explain, viz., the pressure at which a falling off from the high pressure value first becomes noticeable, and the exact shape of the curve which we get by plotting specific rate against pressure (or, more conveniently, log specific rate against log pressure.)

The general nature of the curves to be expected on any collision theory is easily seen from general considerations, as was first shown by LINDEMANN [2], and agrees fully with that of most of the curves actually observed. At very high pressures an activated molecule has much more chance of colliding with another molecule and becoming deactivated than it has of reacting. Since we always have the relation, rate of activation equals rate of deactivation plus rate of reaction, this means that we can neglect the rate of reaction and consider that we have equilibrium practically established between unactivated and activated molecules. The latter are then present in their MAXWELL-BOLTZMANN quota. At lower pressures, however, the amount of reaction becomes appreciable, the activated molecules are no longer present in equilibrium numbers,

[1] (*a*) LEWIS and SMITH, *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 1508 (1925); (*b*) CRISTIANSEN, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **23**, 438 (1926); (*c*) HINSHELWOOD, *Proc. Roy. Soc.*, **113A**, 230 (1926); (*d*) RICE and RAMSPERGER, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 1617 (1927); (*e*) RICE and RAMSPERGER, *ibi*, **50**, 617 (1928); (*f*) KASSEL, *J. phys. Chem.*, **32**, 225 (1928); (*g*) KASSEL, *ibid.*, **32**, 1065 (1928); (*h*) RICE, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **14**, 113 (1928); (*i*) RICE, *ibid.*, **14**, 118 (1928).

[2] LINDEMANN, *Trans. Faraday Soc.*, **17**, 598 (1922). See also Ref 1 (*e*).

and since the rate of reaction is proportional to the number of activated molecules the specific rate drops off. The pressure at which this effect becomes noticeable, designated hereafter as the critical pressure, will obviously be that at which the rate of reaction becomes of the same order of magnitude as the rate of activation.

Now a theoretical value for the rate of activation can be found by means of a very simple device ([1]). At high pressures, as we have seen, the rate of activation is essentially equal to the rate of deactivation. This is no longer true at low pressures on account of the appreciable fraction of activated molecules which react, but since it is safe to assume that the fact of reaction cannot greatly affect the rate of activation we can say that it is equal to what the rate of deactivation would be if the system were in a state of equilibrium. The latter quantity may be easily calculated, if we assume that deactivation occurs at every collision, from the number of collisions which would be entered into by activated molecules, and this in turn depends chiefly upon the calculated equilibrium number of activated molecules and the pressure.

Regarding the assumption of deactivation at every collision we have the following to say. An activated molecule is almost certain, by the principles of probability, to collide with a molecule of much lower energy, and then is almost certain to lose energy. However a highly activated molecule may not lose enough energy to completely deactivate it. Then by use of the principle of microscopic reversibility we see that some of the more highly activated molecules would have to be formed from less highly activated ones. This is conceivable, for although most of these less highly activated molecules lose energy a few must gain it on collision ; and the number of highly activated molecules is comparatively so exceedingly small that one might even readily suppose that the whole supply of them was maintained in this way. Since they are so small in number it might be supposed that they do not contribute appreciably to the reaction, but this may be counterbalanced for a range of energies if they have much more chance of reacting, as in some of the theories presently to be developed. RAMSPERGER and I ([2]) have investigated the question thus raised in different cases, assuming that when collision occurs statistical equilibrium is established

([1]) HINSHELWOOD, *Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems*, Oxford (1926), p. 127.

([2]) See p. 301 Ref 1(*d*), pp. 1619, 1625 ; Ref. 1(*e*), p. 619, Ref. 1(*i*), p. 122; RICE, *Phys. Rev.*, **32**, 142 (1928).

between the various degrees of freedom of the two molecules. It is found that the probability is great that a molecule which lies in an energy range which contributes appreciably to the reaction loses at least enough energy to throw it into a range which does not contribute appreciably to the reaction. It follows that the molecules which contribute much to the reaction are formed from molecules whose numbers are not appreciably affected by the reaction, and hence the rate of formation of the former may be calculated in the ordinary way. Considerations such as these are important in discussing the effect of inert gases, such as hydrogen, on the rate of activation, and this is a question to which we shall return later.

The Critical Pressure

Actually, if we admit the possibility of activated molecules with various energies contributing appreciably to the reaction, the matter of finding the critical pressure at which the rate falls off is slightly more complicated than indicated above. The activated molecules have energies in such a range that the number of molécules is decreasing very rapidly with the energy, while it may be expected that the probability of a given activated molecule reacting will increase with the energy. In general if we plot the total contribution to the reaction per unit energy range against the energy we may expect a curve with a fairly pronounced maximum at some energy, which will not be far from the average energy of all the molecules which actually react. We may then slightly alter our criterion, and say roughly that the reaction begins to fall off at the pressure at which the number of collisions entered into by molecules with an energy greater than $\bar{\varepsilon}$, the average energy of those molecules which actually react (at high pressures), is of the same order of magnitude as the number which react. The value of $\bar{\varepsilon}$ is given by Tolman's equation [1] (specialized for high pressures):

$$\frac{d \log K_\infty}{dT} = \frac{(\bar{\varepsilon} - \bar{\varepsilon})}{kT^2} \tag{1}$$

where $\bar{\varepsilon}$ is the average energy of all the molecules, k Boltzmann's constant, T the absolute temperature, and K_∞ the specific rate,

[1] Tolman, *Statistical Mechanics*, Chemical Catalog Co., New-York (1927), Chapter 21.

i. e., the fraction of all the molecules which react per unit time, at high pressures.

If W is the equilibrium fraction of the molecules with an energy greater than $\bar{\bar{\varepsilon}}$, and N the total number of molecules per unit volume, then the number of collisions per unit volume per unit time is aN^2W, where a is a constant from the kinetic theory of gases and equal to $4s^2\sqrt{\pi kT/m}$ where s is the molecular diameter, assumed to be about 6×10^{-8} cm. for the gases in which we are interested, and m the mass of a molecule. At the critical pressure we have

$$aN^2W \backsim K_\infty N. \tag{2}$$

If we find the critical pressure experimentally we know the value of N at that pressure, and we wish to find an expression for W which will make the relation (2) correct. HINSHELLWOOD's method [1] of solving this problem, or rather a similar problem, is as follows. He says, let us assume that the molecule acts as if it were a series of classical harmonic oscillators. It will then be possible to write out an expression for the energy of the molecule consisting of a sum of squares of coordinates and momenta with constant coefficients. Then we know from statistical mechanics, since $\bar{\bar{\varepsilon}}$ is considerably greater than $nkT/2$ in actual cases, that

$$W = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}\left(\frac{\bar{\bar{\varepsilon}}}{kT}\right)^{\frac{n-2}{2}} e^{-\frac{\bar{\bar{\varepsilon}}}{kT}} \tag{3}$$

where n is the number of squared terms in the energy expression. All the other quantities in the equation are known already, and we may now give n such a value as to make W have the correct value. In order to fit the reaction rate data it is necessary to give n the value of 6 or 8 for diethyl ether [2], 11 or 12 for dimethyl ether [3] and propionic aldehyde [4] and about 25 for azomethane [5].

These values of n are selected without any reference to the structure of the molecule, but it is seen that the actual number of terms in the energy expression should be exactly determined merely

[1] HINSHELWOOD, *Proc. Roy. Soc.*, **113A**, 230 (1926).

[2] HINSHELWOOD, *Proc. Roy. Soc.*, **114A**, 84 (1927); RICE and RAMSPERGER, *ibid*, **50**, 617 (1928).

[3] HINSHELWOOD and ASKEY, *Proc. Roy. Soc.*, **115A**, 215 (1927).

[4] HINSHELWOOD and THOMPSON, *Proc. Roy. Soc.*, **113A**, 221 (1926); RICE and RAMSPERGER, J. *Am. Chem. Soc.*, **49**, 1617 (1927).

[5] RICE and RAMSPERGER, *ibid*, **50**, 617 (1928); KASSEL, *J. phys. Chem.*, **32**, 225 (1928).

by the number of atoms in the molecule, and in each case is greater than the value of n given. However, since in reality the motions of the molecule are quantized, the true expression for W is not that given by (3). In a general way we may say that the fact that some of the degrees of freedom are not fully excited has the effect of apparently decreasing n ; but to calculate W properly we should have to know the frequencies of the various oscillators in the molecule. However by the known properties of the molecules, chiefly specific heats, we can make an estimate of W by methods given by KASSEL [1] and by myself [2] If we do this for azomethane we find that as near as we can tell the critical pressure is that expected from the complexity and thermal properties of the molecule [3].

Now in general the greater the complexity of the molecule the greater will we expect W to be, and hence the lower will be the critical pressure. Also, the greater the complexity of the molecule the greater the value of n we should expect to have to use in equation (3). But the ethers and propionic aldehyde are in each case at least as complicated as azomethane, yet the values of n are smaller ; and these are overestimates, if anything, as HINSHELWOOD probably never actually reaches the true high pressure rate [4].

It seems unlikely that this discrepancy can be explained by the assumption that there is sufficient difference in the degree of excitation of the degrees of freedom of the molecules, especially as HINSHELWOOD's experiments were done at temperatures several hundred degrees higher than RAMSPERGER's on azomethane, or by a difference in the effect produced by a certain degree of excitation under the different conditions of the several experiments. Nor does it seem that it could be due to experimental error in the heat of activation. In any event, these possibilities are definitely incapable of explaining the case of diethyl ether where the discrepancy is greatest. The most probable explanation would seem to be that the mere possession of a certain amount of energy does not necessarily give a molecule the power to react, so that the number of activated molecules is not as large as one would estimate from the number of high energy molecules. This would be expected to be the cas e, for instance, if there were not free transfer of internal energy between all the different parts of the molecule. It would be necessary

[1] KASSEL, *ibid.*, 32, 1065 (1928).
[2] RICE, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **14**, 113 (1928).
[3] RICE, *ibid.*, **14**, 118 (1928).
[4] See. p. 301 : Ref. 1 (*d*), p. 1627, Ref. 1 (*f*), p. 238.

for a certain one of these isolated parts to get the energy, and so the molecule would act like one of simpler structure. For example, LEWIS and SMITH [1] pointed out that a molecule of high translational energy is no more likely to react than one of small translational energy ; and no exchange of this energy to other degrees of freedom is possible, so energy to be effective cannot reside in the translational degrees of freedom ; a similar statement may be true of rotational energy. But, as a matter of fact, in the calculation for azomethane we have allowed for the translational energy being ineffective, and there is not enough rotational energy alone to make a great deal of difference. So we must assume that in the ethers and propionic aldehyde there is some impedance of transfer of energy among the internal degrees of freedom. RAMSPERGER and I [2] conjectured that there might be a tight bond across which energy could not pass. There is another possibility. It is well known that when several harmonic oscillators have the same natural frequency resonance occurs, and if they are lightly coupled energy will pass between them ; while if they are not of the same natural frequency there is little or no tendency to exchange energy. If this is the correct explanation we do not wonder that some molecules do not exhibit their full complement of degrees of freedom, but rather that azomethane does. However, by properly selecting the natural frequencies we could explain both the thermal and reaction-rate properties of azomethane satisfactorily by assuming that some of the degrees of freedom are almost frozen in, and hence ignorable, with all the others of the same frequency. KASSEL [3], in fact, has done just this. Opposed to this point of view is the likely possibility that interactions between the various oscillators are rather large, which might make interchange of energy between oscillators of different frequencies possible ; besides the oscillators are not strictly harmonic. Furthermore the whole problem needs to be investigated in the light of the new quantum mechanics, and this Dr. KASSEL and I are attempting to do.

Regarding the decomposition of azoisopropane, we may say that this molecule is so complicated that the rate would not be expected to fall off even at the lowest pressures used [4].

[1] See p. 301 : Ref. 7 (*a*), p. 1512.
[2] See p. 301 : Ref. 7 (*e*), p. 619.
[3] KASSEL, *J. phys. Chem.*, **32**, 1065 (1928).
[4] RAMSPERGER, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **13**, 849 (1927), *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 714 (1928).

In the case of nitrogen pentoxide, on the other hand, the critical pressure is so low as to defy any explanation using ordinary kinetic theory diameters and consistent also with the known or expected thermal properties of the molecule. A discrepancy in this direction is much harder to understand, and to my mind this is the only instance in which a simple collision hypothesis is still unsatisfactory.

The shape of the Rate-Pressure Curve

If we plot the specific rate, K, (calculated on the assumption that the reaction is first order, and for the beginning of a run, when the gas is pure), against the pressure, p, we get a curve whose shape depends upon the relation between the chance of reaction of an activated molecule and its energy. In general we shall assume that no molecule can react unless it has energy exceeding a certain minimum, ε_0. As explained above this may not be a sufficient condition for the possibility of reaction, so the number of activated molecules will not necessarily include all those with energy exceeding ε_0, but will be calculated as indicated above. If b_ε is the probability that an activated molecule of energy ε react in unit time, and $W_\varepsilon d\varepsilon$ the fraction of all the molecules which are activated with energy between ε and $\varepsilon + d\varepsilon$, then Ramsperger and I [1] have shown that the following equation holds :

$$K = \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \frac{W_\varepsilon b_\varepsilon d\varepsilon}{1 + \dfrac{b_\varepsilon kT}{ap}}. \tag{4}$$

We have also considered various ways of determining b_ε. First, as a rough approximaton one might suppose b_ε to be constant ($\varepsilon > \varepsilon_0$). Though this agrees with the data on propionic aldehyde, it is found to be in very definite disagreement with the data on azomethane, which has been studied over a very wide range of pressures, and must be considered the crucial test. Hinshelwood's theory [2] would give this determination of b_ε, though he made no attempt to account for the shape of his curves theoretically. Christiansen [3] had previously given an equation which involved

[1] Rice and Ramsperger, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 1617 (1927).
[2] Hinshelwood, *Proc. Roy. Soc.*, **113A**, 230, (1926).
[3] Christiansen, *Trans. Faraday Soc.*, **21**, 518 (1926). See also p. 300 Ref., (6).

the pressure in the same way as this specialization of (4), but without evaluating the constant quantities definitely ; he made no attempt to apply this equation to the questions we are now considering.

RAMSPERGER and I [1] evaluated equation (4) for another case, in which it was supposed that reaction only took place (and instantaneously then) if a certain one of the terms in the energy expression [2], supposed again a sum of squares, exceeded the value ε_0. b_ε was then the probability that this term would acquire the necessary energy in unit time, if a molecule had total energy ε exceeding ε_0. This was calculated by assuming that the rate at which this term acquired the energy was equal to the rate at which it would lose energy if reaction did not occur and equilibrium were established. The latter rate was in turn assumed to depend upon the number of molecules of energy ε in which the particular term would exceed ε_0, according to the distribution law for equilibrium, but not otherwise upon the total energy of the molecule, nor upon any excess of energy over ε_0 in the particular term. Since the distribution law tells us that there will be very few molecules in which this term would have a very high energy, the second assumption should not be important ; while the first assumption should be all right unless there is a very noticeable dependence on ε due to some other cause than the chance of the particular term having the requisite energy, because this factor introduces such a marked dependence as to make all minor influences negligible. The results of this theory, worked out for the classical case using the values of n given above are in satisfactory agreement with the available data [3]. The coïncidence of the experimental and theoretical values in the case of azomethane over a three thousand fold range of pressures, and two temperatures is particularly noteworthy, this being the case which best distinguishes the two theories thus far considered.

KASSEL [4] worked out the details for a modification in which it was assumed that the energy had to be localized in a bond (two energy terms) for reaction to occur. Since the energy of an oscillator passes from the coordinate to the momentum term in the course

[1] RICE and RAMSPERGER, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 1617 (1927).
[2] See RODEBUSH, *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 606 (1923).
[3] RICE and RAMSPERGER, *ibid*, **50**, 617 (1928); KASSEL, *J. phys. Chem.*, **32**, 225 (1928).
[4] KASSEL, *ibid.*

of a period of oscillation, this must be more justified physically unless an oscillator can gain a large amount of energy in one period ; but the difference in the results is negligible, and all we can, in fact, say is that the evidence is in favor of localization in some fairly small part of the molecule.

The next step was to take into account the fact that the motions of the molecule are quantized. This introduces modifications in the quantities W_ε and b_ε which appear in equation (4). KASSEL [1] and I [2] have separately developed different methods of effecting these changes. Though very divergent in form, our methods of investigating the effect of various assumptions about the quantization on W_ε should lead to essentially the same results, as this problem is entirely determinate, since we continue to assume that as far as internal motions are concerned the molecules act like collections of harmonic oscillators, only now they are quantized. But something arbitrary must always enter our determination of b_ε and KASSEL and I sought to generalize the old results in ways essentially dissimilar.

In the classical theory b_ε was proportional to the fraction of molecules of energy ε which would have, were equilibrium established, energy of ε_0 or more in the proper energy term or bond, as the case might be. KASSEL [3] now proceeded to calculate the fraction of molecules of energy ε in which a certain oscillator has more than a definite number of quanta, i. e., more energy than ε_0, and proceeded to apply this result to the calculation of b_ε. I, on the other hand, retained the old expression of b_ε, except that where the old classical value of n occurred I substituted the number of energy terms one would expect from the structure of the molecule. If, however, I were to apply it to a case in which the critical pressure were higher than anticipated, I should substitute for n the number of energy terms which the critical pressure led me to believe were connected and concerned with the reaction, as explained above.

Applied to the case of azomethane, KASSEL [4], and I [5], found that our various theories gave results not very different from those of the classical theory. The reason for this lies in the

[1] KASSEL, *J. phys. Chem.*, **32**, 1065 (1928).
[2] RICE, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **14**, 113 (1928).
[3] KASSEL, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **14**, 23 (1928).
[4] KASSEL, *J. phys. Chem.*, **32**, 1065 (1928).
[5] RICE, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **14**, 118 (1928).

fact that azomethane exhibits a large number of degrees of freedom (that is, from the critical pressure point of view), which makes the curve lie in a region where it has reached a fairly steady condition. This being the case, we have a situation in which there are effectively no arbitrary constants by which we can affect the shape of the rate-pressure curve, and its agreement with the experimental data is especially gratifying. If there is any difference in the various curves it is in favor of my quantum theory calculations, and the comparison of these with the experiments is given in Fig. 1.

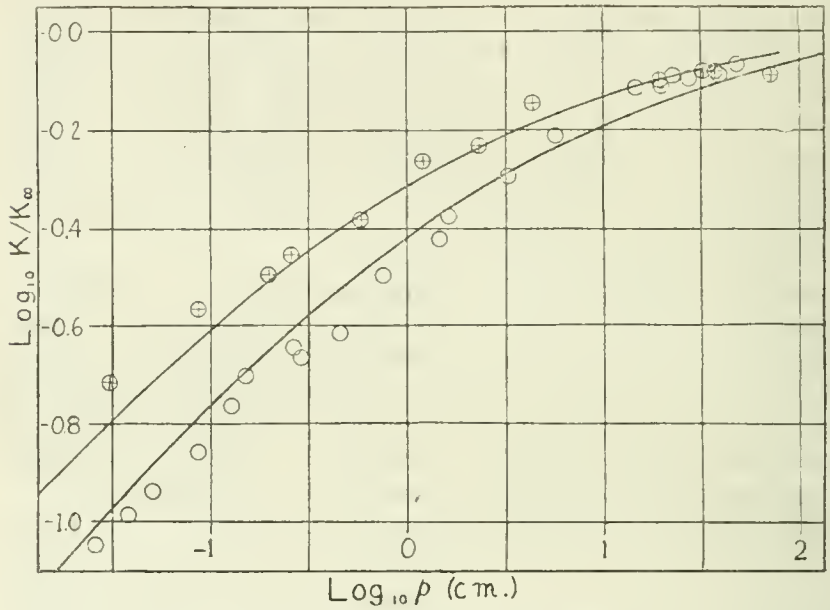


Fig 1. — Theory and Data for Azomethane
⊕, upper curve, 290°C.: ◯ lower curve, 330°C.

Differences between the classical theory and KASSEL's and my quantum theories might show up in the case of azomethane if calculations were made for a larger range of pressures, but it is not likely that it would be easy to get experimental data to help us decide between them. There is more promise in the extension of the data on propionic aldehyde and the ethers, and this is now being attempted by Mr. N. K. SCHAFFER of this laboratory.

Further remarks on the determination of b_ε

The problem of the distribution and movement of energy within molecules is probably one which should be treated by the new quantum mechanics, and this, as has been stated, Dr. Kassel and I are attempting to do. But since the problem is one of great complexity and many points cannot be definitely settled without examination from various points of view, I may be forgiven if in the meantime I offer some speculations based on the older quantum mechanics. These indicate in the first place [1] that b_ε does not depend on ε except approximately as the fraction of molecules, in which energy greater than ε_0 is properly localized for reaction to occur, depends on ε. This would seem to favor Kassel's quantum theory determination of b_ε, but consideration of the distribution law *within* the molecule points to the fraction of molecules with localized energy being a classical rather than a quantum fraction. There are some indications, however, that this latter statement may be reversed by the new quantum mechanics, and the exact status of the problem is in some doubt at the present time.

To investigate the above question we shall have to consider more closely the dynamics of a molecule. If we pick out coordinates $q_1, q_2 \ldots q_m$, say, which with their momenta, $p_1, p_2 \ldots p_m$ will describe the internal state of the molecule, we can write for the internal or vibrational energy (we neglect any effect of rotational)

$$\varepsilon = \frac{a_{11}q_1^2}{2} + \frac{a_{22}q_2^2}{2} + \cdots + \frac{b_{11}p_1^2}{2} + \frac{b_{22}p_2^2}{2} + \cdots + a_{12}q_1q_2 + a_{13}q_1q_3 + \cdots + b_{12}p_1p_2 + b_{13}p_1p_3 + \cdots \tag{5}$$

where the a's and b's are constants, provided the vibrations are sufficiently small. Now we shall assume that (5) holds for all cases in which we are interested, which is in itself a great idealization, as actually the motions in the molecule will not be so small, and the very fact that the molecule can decompose must indicate that the bond which breaks is not an harmonic oscillator. But a rough calculation will serve our purposes.

Now by a suitable transformation of coordinates we can get rid of the cross-product terms in (5), The new coordinates, which in

[1] Rice and Kassel, unpublished work.

general are a complicated function of the old, are known as normal coordinates, and are associated with the so-called normal modes of vibration. It is this type of energy expression which one has in mind when he refers to a sum of squares, and it is the normal modes of vibration which are quantized (though we have drawn a very idealized picure, and it may be doubted whether it is actually possible to find normal modes of vibration in this manner). Now an apparent paradox arises, for it is seen that if it is possible to get normal sets of coordinates, no energy interchange can take place between the various modes of vibration, as this is provided for by cross-product terms. It is obvious then that we cannot use normal coordinates and say at the same time that we will assume reaction to take place if a certain term or bond gets the requisite energy, for there is not the proper mechanism provided for it to get the energy between collisions. This becomes the more understandable if we remember that the normal coordinates will probably bear a very complicated relation to distances and quantities which can be readily located in the molecule.

So let us pick out a set of coordinates, such that if $\varepsilon_1 = \frac{a_{11}q_1^2}{2} + \frac{b_{11}p_1^2}{2}$ exceeds the value ε_0 reaction occurs. We assume this is possible, and for definititeness and on account of its advantages physically, use KASSEL's formulation in considering that a certain bond (two terms, involving a coordinate and the corresponding momentum) rather than a certain term has to have the energy. Such a set of coordinates will be called a set of natural coordinates. If now we speak of a sum of squares it simply means that we neglect the energy in the cross terms, and this we do, though it is not certain it is permissible.

Now b_ε will be equal to the fraction of the molecules of energy ε in which ε_1 crosses the value ε_0 in a positive sense in unit time. This will be equal to the fraction of molecules in which ε_1 lies in unit energy range at ε_0, and is increasing, (one-half the actual fraction in the range) times the average value of the time derivative, $\frac{d\varepsilon_1}{dt}$ for these molecules.

Differentiating ε_1 with respect to time we get

$$
\begin{aligned}
\frac{d\varepsilon_1}{dt} &= a_{11}q_1\frac{dq_1}{dt} + b_{11}p_1\frac{dp_1}{dt} \\
&= a_{11}q_1\frac{\partial\varepsilon}{\partial p_1} - b_{11}p_1\frac{\partial\varepsilon}{\partial q_1} \text{ (by Hamilton's equations)} \\
&= a_{11}q_1(b_{12}p_2 + b_{13}p_3 + \cdots) - b_{11}p_1(a_{12}q_2 + a_{13}q_3 + \cdots)
\end{aligned} \tag{6}
$$

by (5). Now we can find the dependence of the average value of $\frac{d\varepsilon_1}{dt}$ on $\varepsilon - \varepsilon_0$. The latter is equal to $a_{22}q_2^2 + \ldots + b_{22}p_2^2 + \ldots$ if we neglect the cross terms. So it is readily seen by averaging over q_2, p_2, etc. — all except q_1 and p_1 — holding $\varepsilon - \varepsilon_0$ constant and then over all values of q_1 and p_1 which satisfy the condition $\varepsilon_1 = \varepsilon_0$ that the desired average value of $\frac{d\varepsilon_1}{dt}$ varies as $(\varepsilon - \varepsilon_0)^{\frac{1}{2}}$. This comes about because the q's and p's beyond the first enter (6) to the first power). This result means that b_ε will depend on ε in nearly the same way as the number of molecules for which ε lies in unit energy range near ε_0 ; but this has practically the same dependence on ε as the fraction of molecules with ε_1, *greater* than ε_0. It was the latter fraction to which b_ε was formerly set proportional, a procedure which is thus justified.

As stated, this would seem to favor KASSEL's determination of b_ε but it must be remembered that we are not interested in the distribution law for normal coordinates, but for natural coordinates. We can calculate exactly the distribution law for normal coordinates, it being simply the quantum distribution law considered by KASSEL ; but the calculation of a distribution law for natural coordinates is a more difficult matter. As a first guess, however, it might be expected that the chance that a given natural mode of vibration should have a certain energy if the total energy is given would resemble a classical rather than a quantum chance.

The basis for this belief lies in the fact that it is the normal modes of vibration which are quantized, and they are, as stated, related in a complicated way to the natural modes of vibration. Energy passes freely between the natural modes of vibration, much as in the classical theory, and though the initial conditions have restrictions on them due to quantization, it seems reasonable to make a sort of ergodic hypothesis to the effect that the phase point which represents the molecule in its phase space visits in its motions not all parts, but representative portions of this phase space. If these old quantum theory considerations give the correct result it indicates that my determination of b_ε should be better than Kassel's, though this was not the reason advanced by me at the time.

In connnection with the considerations of the last paragraph, it should be noted that there is a fundamental difference in the manner in which the distribution is effected in the case of normal and natural coordinates. Exchange of energy between the first

takes place only at collisions, the forces producing the interchange acting only at irregular intervals and in an irregular manner, while the forces which influence exchanges of energy between the natural modes of vibration are acting all the time and in a regular way. It is hardly necessary to add that to calculate the number of molecules in a given energy range we use the regular quantum theory distribution laws involving *normal* vibrations.

The Effect of Hydrogen and Other Inert Gases [1]

Hinshelwood and his coworkers [2] havef ound that the decrease of the rate at lower pressures in the cases of propionic aldehyde and the ethers is prevented by the addition of hydrogen, while helium, nitrogen, carbon monoxide, carbon dioxide, and methane have been found to have little or no effect. It is found that hydrogen is about as effective in restoring the rate as is the substance decomposing ; that is,. the rate of decomposition of the substance in a mixture with hydrogen depends chiefly upon the total pressure, and only slightly upon the composition of the mixture. On the basis of the collision theory of activation, this effect of the hydrogen is most naturally ascribed to its ability to produce activated molecules; this interprétation, in fact, has been suggested by Hinshelwood. Though in one instance he expresses surprise that the other gases do not act like hydrogen, he states that the effect of hydrogen is apparently very specific, presumably in the sense, though this is inference merely, that there is more tendency for hydrogen to give up energy and cause activation than one would expect offhand. It will be shown, however, that the effect of hydrogen is about what is to be expected from rather general considerations, and if there are specific effects they occur in the other cases and are in the opposite direction.

Now we have seen above that it is necessary to assume that the decomposing molecules are divided into two or more parts, between which there is no interchange of energy between collisions. Now when hydrogen collides with such a molecule two simple processes may occur ; either (1) transfer of energy may take place between

[1] Rice and Kassel, unpublished work.

[2] Hinshelwood, *Proc. Roy. Soc.* **114A**, 84 (1927) ; Hinshelwood and Askey, *ibid.*, **115A**, 215 (1927) and **116A**, 163 (1927).

hydrogen and one or the other of the separate parts of the molecule, or (2) transfer of energy may take place between hydrogen and all parts of the whole molecule simultaneously. If the effect is of the latter sort, it is seen at once that nearly every collision of hydrogen with an activated molecule will result in deactivation by the flow of energy from one part of the molecule to another. Hence, by the principle of microscopic reversibility, hydrogen should be as effective collision for collision in producing activation as the organic substance itself. This might in a certain sense be called a specific effect. If the effect is of the first kind, the phenomenon may be explained in terms of the general properties of the molecules, and this we proceed to do.

In the first place, the ratios of the molecular weights of methyl ether, propionic aldehyde, and ethyl ether to that of hydrogen are respectively 23, 29, and 37. Thus, if there were no difference in the diameters of hydrogen and the organic molecules, we could say that each hydrogen would make 3 or 4 times as many collisions with organic molecules (1), as an organic molecule itself. We can then allow for the effect of the smaller diameter of hydrogen and the fact that it may have to hit a definite portion of the organic molecule, and still consider that we have as many collisions with hydrogen as with other organic molecules which could be effective. We will now calculate the chance that one of these collisions *is* effective in deactivating an activated molecule on the assumption that the hydrogen comes during the collision into statistical equilibrium with the degrees of freedom of the organic molecule which are concerned in the decomposition. Hereafter when we speak of the organic molecule we shall mean this portion of it, i. e., the part capable of transmitting energy to the particular bond which breaks in the reaction.

Now before the collision the state of affairs is this : The organic molecule has a large amount of internal energy; the relative translational energy of the two molecules is normal, as is the rotational energy of the hydrogen in an average collision. After a typical collision the energy will be divided in the most probable manner between the internal energy terms of the organic molecule and the five other energy terms. This statement is justified in any case as far as the relative kinetic energy is concerned, and in the case of hydrogen with regard to the rotational terms, too, since the hydro-

(1) This point was mentioned by Hinshelwood.

gen has a small moment of inertia compared to the organic molecule, and consequently can take up rotational energy from the internal vibrations without affecting the rotational energy of the organic molecule as a whole appreciably. (With heavier molecules than hydrogen more complicated consideration of the condition of conservation of moment of momentum would be necessary, but it is not to be expected that the conclusions would be greatly altered, as they depend largely on the relative translational terms, anyhow.) We shall express the above concisely by saying that the hydrogen has five energy terms.

Let us now focus our attention for the moment on methyl ether, where the critical pressure corresponds to 12 classical energy terms ($n = 12$). If we assume that the various degrees of freedom are about as fully excited as in the case of azomethane, then we should say that the number of actual quantum energy terms would be about double this number or 24. From equation (I) we know how much the average energy of the reacting molecules at high pressures exceeds that of all the molecules. The excess is about 58,000 calories per mole. Without knowing the complete energy expression for methyl ether, we cannot make an exact calculation of the amount of energy removed on the average by hydrogen, but we can make certain estimates. If we use the 12 classical terms which in some ways represent the behavior of the molecule, we find, of course, that the most probable collision, which is nearly an average collision, results in 5/17 of the excess energy, or 17,000 calories per mole, leaving the ether. It is a little difficult to see whether the actual case will result in the removal of more or less energy; but we may get what we may take with some confidence as a lower limit by use of the result established by KASSEL [1], that in a mixed group of classical and quantum oscillators, at statistical equilibrium, the average energy of a quantum oscillator will always lie between the average energy of a classical oscillator and an amount one quantum less. Taking the extreme case, that the average energy of the quantum oscillators is equal to that of the classical, and taking 24 energy terms, we find that hydrogen would remove on the average about 5/29 of the excess energy, or about 10,000 calories per mole. My experience with calculations of this type is that a loss of energy of half this amount will reduce any activated molecule of a class which contributes appreciably to the

[1] KASSEL, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **14**, 23 (1928).

reaction to a class whose MAXWELL-BOLTZMANN quota is well maintained. Thus a great many of the collisions with hydrogen are effectively deactivational ; we are not in a position to fix the fraction which are, but it must be considerably over 1/2, provided statistical equilibrium is established at each collision. The general agreement between these calculations and the experimental requirements is thus seen to be satisfactory. Similar results will hold for diethyl ether and propionic aldehyde.

The effect of the other substances, helium, nitrogen, carbon monoxide, carbon dioxide, and methane, is not so clearly explicable, especially as sometimes slight retarding effects are noticed. Also, in the case of diethyl ether the products of reaction in excess had a slight retarding effect, and in the case of propionic aldehyde only a slight accelerating effect, which is very hard to understand in view of the fact that the rate remained nearly first order throughout a given run.

While we cannot explain retarding effects, we may say that possibly the special effectiveness of hydrogen is to be explained by supposing that the hydrogen becomes at collision essentially a part of the organic molecule, executing momentary vibrations which resonate with those of the molecule ; perhaps even a different pair of atoms emerges as the hydrogen molecule after the collision. None of the other molecules would be expected to do anything like this.

The ineffectiveness of methane in particular still seems surprising. It was tried only in the case of dimethyl ether. (It was present, however, with other hydrocarbons, in the reaction products of diethyl ether and propionic aldehyde.) It seems likely, though we should not stress this too much, that the lower frequencies, which are most important in storing energy, do not resonate well in the case of dimethyl ether and methane. COBLENTZ's [1] absorption measurements seem to support this ; but it must be noted that DENISON [2] predicts for methane a fundamental frequency with weak absorption which nearly coincides with one of the fairly long wave lengths (6.9 μ) of the ether absorption, and may exchange energy with it at collisions.

If this idea of resonance between two molecules is valid we may expect a very easy exchange of energy between two identical mole-

[1] COBLENTZ, *Investigations of Infra-Red Spectra*, Carnegie Institute of Washington (1905), pp. 43, 48, 166. 171.

[2] DENNISON, *Astrophys. J.*, 62, 84 (1925) ; see ELLIS, *Proc. Nat. Acad. Sci*, 13, 205 (1927).

cules. Thus one is led to the supposition that the high critical pressure of the ethers and propionic aldehyde is due to an impedance of energy flow within the molecule, rather than to a failure to establish statistical equilibrium at a large proportion of the collisions of activated with unactivated molecules ; this conclusion is confirmed by the case of azomethane whose rate falls off at the right pressure, though is must be admitted it is not strictly established (1).

Gates Chemical Laboratory California Institute of Technology

Pasadena, California, June 1928

(1) Since this article was submitted a number of papers on nitrogen pentoxide have appeared (Loomis and Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 1864 (1928) ; Sprenger, *Z. phys. Chemie*, **136**, 49 (1928) ; see also F.-O. Rice, Urey, and Washurne, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 2404 (1928). These seem to indicate that the behavior of nitrogen pentoxyde is still not definitely settled experimentally. In this state of affairs the statements made in this paper about nitrogen pentoxide no longer hold and we most reserve judment as to whether it is in agreement with the theory or not.

DER ZERFALL VON STICKSTOFFPENTOXYD

NACH VERSUCHEN VON GERHARD SPRENGER

VON

Max Bodenstein (Berlin)

Résumé. — 1° D'après les considérations sur le mécanisme de la décomposition du pentoxyde d'azote à pression normale, on montre expérimentalement que le pentoxyde d'azote réagit pratiquement instantanément sur le monoxyde et le trioxyde.

2° On en déduit d'accord avec Daniels et Buss que le phénomène primaire de décomposition du pentoxyde s'effectue suivant :

$$N_2O_5 = N_2O_3 + O_2$$

et que ce sont les réactions secondaires suivant instantanément

$$N_2O_3 + N_2O_5 = 4NO_2$$

ou $$NO + N_2O_5 = 3NO_2$$

qui produisent le phénomène de décomposition totale

$$2N_2O_5 = O_2 + 4NO_2.$$

3° On cite des expériences sur la décomposition du pentoxyde à des pressions comprises entre $\frac{1}{100}$ et $\frac{5}{100}$ de millimètres, d'après lesquelles la réaction ne s'effectue plus normalement. La réaction commence lorsque le pentoxyde passe d'un petit récipient à une pression de 15 millimètres environ dans un plus grand, à une pression de quelques centièmes de millimètres, avec une vitesse non définie comparable néanmoins à celle d'une réaction normale monomoléculaire, mais la réaction s'arrête ensuite.

4° On discute et interprète les données du travail de Hirst et Rideal en les comparant à ces expériences.

5° On conclue de l'ensemble des observations que la décomposition du pentoxyde est une réaction de chaîne.

Die Zersetzung des Stickpentoxyds ist die erste monomolekulare Gasreaktion, die gefunden wurde — von DANIELS und JOHNSTON —([1]) und sie ist eine ganze Zeitlang die einzige geblieben. Erst in den letzten Jahren sind eine Reihe weiterer Umsetzungen gefunden worden, die monomolekular verlaufen — von HINSHELWOOD der Zerfall von Aceton ([2]), von Propionaldehyd ([3]), von Diäthyl- ([4]) und Dimethyläther ([5]), von RAMSPERGER endlich der Zerfall von Azomethan ([6]) und von Azoisopropan ([7]), und gleichzeitig sind lebhafte Versuche gemacht worden, eine den Tatsachen gerecht werdende Theorie der monomolekularen Gasreaktionen zu entwickeln.

Ohne auf diese im Einzelnen einzugehen, möchte ich doch ganz kurz das hervorheben, was für die im Folgenden zu schildernde Untersuchung wichtig ist. Aus der Tatsache, dass eine monomolekulare Reaktion langsam verläuft, folgt, dass je Zeiteinheit nur eine bescheidene Zahl Molekeln in den Zustand gelangt, der zum Zerfall führt. Der Bruchteil der reaktionsfähigen Molekeln wächst stark mit steigender Temperatur, und aus der Temperaturabhängigkeit können wir berechnen, dass dieser Bruchteil die Grösse $e^{-q/RT}$ besitzt, wo q der mindeste Energiegehalt ist, welchen die reaktionsfähigen Molekeln besitzen — die « Aktivierungswärme ». Aus der MAXWELL'schen Gleichung der Energieverteilung können wir nun berechnen, wie gross der Anteil der Molekeln ist, welche eine Energie $\leqq q$ besitzen. (welche bei den untersuchten Reaktionen gleich ist dem mittleren Energieinhalt der Molekeln bei Temperaturen von gegen 10000°). Die Zahl ist sehr klein, und die Zahl, die je Sekunde von ihnen durch Stoss sich bilden können, ist viel kleiner als der Bruchteil, der je Sekunde zerfällt : das normale Spiel der Wärmebewegung der Molekeln kann also nicht die Quelle der Aktivierungswärme der zerfallenden Molekeln sein.

Man hat dann versucht, in der überall vorhandenen Hohlraumstrahlung diese Quelle zu suchen; auch hier hat sich gezeigt, dass sie nicht ausreicht.

Um aus dieser Schwierigkeit herauszukommen, sind zwei Auswege vorgeschlagen worden : die Annahme von Kettenreaktionen,

([1]) *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 53 (1921).
([2]) HINSHELWOOD UND HUTCHISON, *Proc. Roy. Soc. London*, A 111, 245 (1926).
([3]) DERSELBE und THOMPSON, *Proc. Roy. Soc. London*, A 113, 221 (1926).
([4]) DERSELBE und THOMPSON, *Proc. Roy. Soc. London*, A 114, 84 (1927).
([5]) DERSELBE und ASKEY, *Proc. Roy. Soc. London*, A 115, 215 (1927).
([6]) *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 912, und 1495 (1927).
([7]) *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **13**, 849 (1927).

von CHRISTIANSEN und KRAMERS (1), und die Berücksichtigung des Energieinhalts für die verschiedenen Freiheitsgrade der inneren Energie der Molekeln (vergl. die vorstehende Abhandlung von RICE).

Die Vorstellung der Kettenreaktionen ist diese: die bei der Umsetzung einer aktivierten Molekel frei werdende Energie — Reaktionswärme plus Aktivierungswärme — steckt zunächst in den neugebildeten Molekeln der Reaktionsprodukte. Sie wird von diesen nicht beliebig an irgend welche benachbarten Molekeln durch Stoss abgegeben — also dissipiert — sondern sie wird nur übertragen auf die Molekeln des Ausgangsstoffes, die dadurch wieder aktiviert werden. An den Primärakt des Zerfalls einer Molekel, welche die hohe Aktivierungswärme besass, schliesst sich also eine Kette von immer wiederholten Zersetzungen, bei der keine neue Energie von aussen aufgenommen zu werden braucht. Wenn die spezifische Übertragung der Energie der Reaktionsprodukte ausschliesslich auf die Molekeln des Ausgangsstoffes Tatsache ist, so kann sehr wohl der Fall eintreten, dass dieser Kettenmechanismus als Reaktion der ersten Ordnung d. h. wie eine monomolekulare Reaktion sich abspielt, und dass dann viel mehr Molekeln zerfallen, als primär aktiviert werden.

Die andere Vorstellung geht davon aus, dass der Bruchteil $e^{-q/RT}$ nur dann die Zahl der Molekeln mit einem Energieinhalt gleich oder grösser als q darstellt, wenn wir nur die Flugenergie ins Auge fassen. Beachten wir aber, dass bei komplizierten Molekeln ganz erhebliche Energiebeträge vorhanden sind in Form von Rotationen und Schwingungen der verketteten Atome und in Form der potentiellen Energie ihrer Stellung innerhalb der Molekel, kurz in Form der inneren Freiheitsgrade, dann wird dieser Anteil wesentlich grösser und zwar gleich (n ist die Zahl der Freiheitsgrade):

$$\frac{e^{-\frac{q}{RT}} \cdot \left(\frac{q}{RT}\right)^{\frac{1}{2}n-1}}{\left(\frac{1}{2}n-1\right)!}$$

wobei dann allerdings das unmittelbar aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit abgeleitete q um den Betrag (1/2 n-1). RT, eine Korrekturgrösse, zu vermehren ist. Diese letzte Vorstellung wird heute im Wesentlichen benutzt, um die zu hohe Geschwindigkeit der monomolekularen Reaktionen

(1) *Z. phys. Chemie.*, **104**, 451 (1923).

zu deuten. In der Tat sind diese meist Umsetzungen komplizierter organischer Stoffe, bei denen die Annahme von 10-15 solcher Energieterme, wie sie für das Obige gebraucht werden, durchaus plausibel ist. Auch *die* Tatsache ist damit in Übereinstimmung, dass bei abnehmenden Drucken die Reaktion meist aufhört monomolekular zu verlaufen und ein Einfluss des Druckes sich bemerkbar macht in dem Sinne, wie er zu erwarten ist, wenn jetzt die Aktivierung für den monomolekularen Verlauf nicht mehr schnell genug erfolgt.

In der Reihe dieser Reaktionen wird nun im allgemeinen auch der Zerfall des Stickstoffpentoxyds mit aufgeführt. Aber so ganz gehört er nicht hierher. Die Zahl der nötigen Energieterme ist ein wenig gross, um in der doch nur mässig komplizierten Molekel untergebracht werden zu können — eine Messung seiner spezifischen Wärme, die darüber unmittelbaren Aufschluss geben würde, ist nicht ganz leicht, ist jedenfalls noch nicht erfolgt. Dazu kommt, dass bis zu sehr kleinen Drucken hinunter, (bis 0,01 mm.)die monomolekulare Konstante den normalen Wert besitzen soll, nach Beobachtungen von Hibben (1), die allerdings im Widerspruch stehen zu solchen von Hirst und Rideal, (2) denen zufolge die Geschwindigkeit bei den kleinsten Drucken sogar zunehmen soll — eine theoretisch zunächst gar nicht zu verstehende Erscheinung.

Ich habe vor einiger Zeit, als der Zerfall des Stickstoffpentoxyds noch fast die einzige monomolekulare Gasreaktion war, als der Versuch der Deutung mit Hilfe der innerer Freiheitsgrade noch nicht gemacht war und ebenso wenig die Versuche bei den ganz niedrigen Drucken, Herrn Gerhard Sprenger gebeten, die Reaktion zu studieren. Die Ergebnisse seiner Beobachtungen sind zwar keineswegs völlig abgeschlossen, aber sie haben doch wesentliche Tatsachen ergeben, über die ich hier berichten möchte.

Mechanismus der Reaktion

Unsere ersten Messungen galten der — mit den obigen Ausführungen nur lose zusammenhängenden — Frage, welches denn eigentlich der Mechanismus der Reaktion ist. Die Bruttogleichung

$$2N_2O_5 = O_2 + 2N_2O_4$$

(1) *Proc. Nat. Acad. of Sci.*, August 1927, *J. Amer. Chem. Soc.* **50**, 940 (1928).
(2) *Proc. Roy. Soc. London*, A **109**, 526 (1925).

verlangt eine Beteiligung von 2 Molekeln Pentoxyd, also einen bimolekularen Verlauf.

Um mit einer Molekel auszukommen, hatte ich [1] folgende Folge vorgeschlagen :

$$N_2O_5 = N_2O_3 + O_2 = NO + NO_2 + O_2$$

der dann, für gewöhnlich schnell, bei niederen Drucken und zumal bei höheren Temperaturen langsam, die Reaktion folgt.

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

Ich hatte in der ersten Mitteilung von Daniels und Johnston zwei Versuchsreihen mit abweichenden Konstanten gefunden, welche durch die Annahme obiger Reaktionen zwanglos zu deuten waren. Aber es hat sich dann herausgestellt, dass diese Versuchsreihen fehlerhaft waren : die monomolekularen Konstanten sind mindestens bis herunter zu Drucken von 1 mm. Hg immer dieselben.

Dann kann die Folgereaktion nicht die unter Umständen sehr langsame Oxydation des Monoxyds sein. Es kann dann an ihre Stelle treten :

$$N_2O_3 + N_2O_5 = 4NO_2$$

oder

$$NO + N_2O_5 = 3NO_2$$

Beide Annahmen sind durchaus plausibel. Wir haben sie geprüft, indem wir zu einem Gemenge von NO und NO_2 — von dem wir wissen, dass es mit wenig N_2O_3 in einem sich ausserordentlich schnell einstellenden Gleichgewicht steht — plötzlich N_2O_5 hinzutreten liessen. Eine vor dem Spektrophotometer leicht festzustellende Vertiefung seiner braunen Farbe ergab ein Mass für die Bildung neuer Mengen von NO_2.

Die Vermehrung des Dioxydes erfolgte in dem Augenblick, in welchen das unter etwas höherem Druck stehende Pentoxyd durch Zerschlagen eines Ventils von Quarzglas in das Gemisch der niederen Oxyde einströmte und war danach beendet. Die Umsetzung zwischen den verschiedenen Oxyden war also praktisch momentan von statten gegangen.

Auch das Monoxyd reagiert in derselben Weise mit dem Pentoxyd wie natürlich bei der Farblosigkeit der beiden Ausgangsstoffe noch

[1] *Z. phys. Chemie*, **104**, 151 (1923).

viel leichter zu erkennen war. Wir können also mit Bestimmtheit sagen, dass eine der beiden obigen Reaktionen eine unmittelbare Folge des Primärprozesses ist. Ob die eine oder die andere, das entscheiden die Versuche nicht; das N_2O_3 haltende Gemenge ist natürlich sehr reich an NO, und bei dem Versuch, NO mit N_2O_5 zusammen zu bringen, ist völliger Ausschluss von NO_2 beim letzteren kaum möglich, so dass die Bildung von N_2O_3 aus NO und NO_2 auch bei diesen Versuchen durchaus möglich ist.

Analoge Versuche sind inzwischen von Daniels und Busse [1] mitgeteilt worden. Da die unsrigen unabhängig von diesen ausgeführt wurden, bilden sie eine bei dieser interessanten Reaktion sicher nicht unerwünschte Bestätigung derselben.

Messung der Zersetzung bei kleinen Drucken. Versuchsanordnung.

Wir haben dann die Zersetzung bei sehr niedrigen Drucken gemessen. Auch über diesen Gegenstand sind inzwischen von anderen Autoren Mitteilungen erschienen und zwar einerseits von Hirst und Rideal und andererseits von Hibben. Die Ergebnisse beider Arbeiten stimmen darin überein, dass bis hinunter zu Drucken von 3/1000 mm. Hg das Pentoxyd immer noch nach überwiegend erster Ordnung zerfällt. Hinsichtlich der Grösse der Zerfallsgeschwindigkeit und deren Abhängigkeit vom Druck gehen ihre Angaben aber weit auseinander. Hibben findet keine Abhängigkeit der Geschwindigkeit vom Druck, und zwar hat er bis zu Drucken von 3/1000 mm Hg gemessen. Hirst und Rideal dagegen konstatieren schon von 0,25 mm an ein Anwachsen der Geschwindigkeit mit fallendem Drucke. Bei sehr kleinen Drucken, so glauben sie aus ihren Messungen schliessen zu dürfen, nähert sich die Geschwindigkeit einem Grenzwert, der 5 mal grösser ist als die nach Daniels und Johnston bestimmte Geschwindigkeit. Auf die theoretischen Betrachtungen, die sie zur Erklärung dieses Verhaltens anstellen, soll hier nicht eingegangen werden, da sie, wie sich aus unseren Beobachtungen ergeben wird, gegenstandslos geworden sind.

Für die Abweichungen der Ergebnisse von Hirst und Rideal einerseits und Hibben andererseits, lässt sich keine Erklärung finden. Die Versuchsanordnung bei beiden Arbeiten ist nahezu die gleiche : Die Messungen wurden in beiden Fällen in Glasgefässen

[1] *J. Amer. Chem. Soc.*, **49**, 113 (1927).

ausgeführt, unter Anwendung eines Hitzdrahtmanometers, das aber nicht die Zunahme des Gesamtdruckes, sondern nur das Anwachsen des nach Ausfrieren der Stickoxyde verbleibenden Sauerstoffpartialdruckes im Verlaufe der Reaktion zu messen gestattete. Gesamtdrucke zur Kontrolle konnten weder bei der einen noch bei der anderen Arbeit gemessen, sondern nur aus dem anfänglichen Sauerstoffdruck und seinem Enddruck unter der Annahme vollständigen Pentoxyd-Zerfalles später errechnet werden.

Bei unseren Versuchen wurden zur Verfolgung der Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls die Druckmessung gewählt. Doch wurde ein Manometer benutzt, das sowohl den Gesamtdruck als auch den nach Ausfrieren der Stickoxyde verbleibenden Partialdruck des Sauerstoffes zu messen gestattete. Als weitere Verbesserung der Versuchsanordnung wurde grösstmögliche Reinheit der Gefässe angestrebt, da bei der Kleinheit der angewendeten Drucke geringste Verunreinigungen die Messungen illusorisch machen konnten. Dafür war das Reaktionsgefäss so eingerichtet, dass es vor dem Versuch bei 500° ausgebacken und evakuiert werden konnte, während es beim Versuch natürlich in einem Wasserthermostaten stand. Im gleichen Sinne wurde das Pentoxyd von seiner Darstellung an bis zur Einfüllung in das Reaktionsgefäss vor jeder Berührung mit organischen Substanzen, wie Hahnfett etc., behütet.

Das Hauptreaktionsgefäss bestand im wesentlichen aus Quarzglas, das sich am bequemsten bei höherer Temperatur evakuieren lässt, und zwar war es eine Kugel von 1260 ccm Inhalt. Die zu den Messungen benötigten kleinen Mengen Pentoxyd wurden abweichend von dem Verfahren der meisten Autoren durch Oxydation von Stickstoffmonoxyd mit Ozon gewonnen. Für jeden Versuch konnte so reines Pentoxyd neu hergestellt werden.

Es wurde in einem an das Reaktionsgefäss angeschlossenen Gefässchen kondensiert, bei -78° durch Abpumpen von Fremdgasen befreit, dann in einen Vorraum verdampft, in welchem sein Druck (10-20 mm Hg) an einem Quarzspiralmanometer gemessen werden konnte. Aus diesem Vorraum wurde es dann in das Hauptreaktionsgefäss expandiert, so dass aus diesem Druck und dem Verhältnis der Volumina der Anfangsdruck berechnet werden konnte.

Das schwierigste Problem war naturgemäss die Wahl des Manometers für die ganz kleinen Drucke. Nach vergeblichen Bemühungen, ein brauchbares Membranmanometer zu konstruieren, wurde

schliesslich ein Quarzfadenmanometer nach S. A. Coolidge [1] gewählt, dessen Prinzip im Wesentlichen dem des von Haber und Kerschbaum [2] angegebenen Quarzfadenmanometers entspricht. Im Gegenzatz zu dessen Faden schwingt aber hier eine bifilar an dünnen Quarzfäden aufgehängte Quarzspindel, also ein Pendel, bei dessen Schwingungen man aus der für eine bestimmte Abnahme der Amplitude nötigen Zeit auf eine Funktion von Druck und Zusammensetzung des umgebenden Gases schliessen kann. Zwischen Drucken von 1/10 und 1/1000 mm arbeitet das Coolidge — Manometer einigermassen bequem, bei einer leicht zu erreichenden Genauigkeit von etwa 2 %.

Das Pendel war in einem Quarzrohr von etwa 15 cm Länge und 1 cm Durchmesser angeordnet, das, mit dem Reaktionsgefäss durch eine kurze, nicht zu enge Leitung verbunden, fest an der Wand des Zimmers montiert war, und das für sich auf etwa 100 Grad geheizt werden konnte.

Dies war vorgesehen, um dem Gas an dieser Stelle eine definierte Zusammensetzung zu geben, die von $4NO_2 + O_2$ — Bildung von N_2O_4 kommt bei den kleinen Drucken nicht in Frage. Und dies wieder war nötig, weil die Dämpfung der Pendelschwingungen ausser vom Druck auch von der Zusammensetzung des umgebenden Gases abhängen. Die von Haber und Kerschbaum gegebene Beziehung lautet:

$$\frac{1}{D} = A\Sigma(p\sqrt{M}) + b$$

wo D die zum Rückgang der Amplitude um einen bestimmten, durch zwei feste Gegenspitzen gegebenen Betrag nötige Zeit in Sekunden, p und M einander zugehörige Werte von Partialdruck und Molekulargewicht bedeuten. A, der Richtungsfaktor der die zwischen 1/D und $\Sigma(p\sqrt{M})$ bestehende Beziehung wiedergebenden Geraden, wurde empirisch durch Eichung des Manometers mit Sauerstoff bezw. Luft und einem McLeod erhalten. b, die Eigendämpfung des Pendels, war sehr klein und betrug weniger als $\frac{1}{23000 \text{ Sek.}}$ Die Dämpfungen von $\frac{1}{13{,}4 \text{ Sek.}}$ und $\frac{1}{716 \text{ Sek.}}$ entsprechen Drucken von 1/10 und 2/1000 mm Sauerstoff. Die Umrechnung der Angaben auf das Gas $4\,NO_2 + O_2$ war dann natürlich gegeben.

Als Hähne dienten zunächst Membranventile aus Eisen, zum

[1] *J. Amer. Chem. Soc.*, **45**, 1677 (1923).
[2] *Z. Elektrochem.*, **20**, 296 (1914).

Verschluss der Pumpleitung und zum Einlass des Pentoxyds. Diese liessen zwar ein bequemes Arbeiten zu, doch ergaben Versuche, die mit solchen Ventilen ausgeführt wurden, völlig unreproduzierbare Werte, die daher rühren mögen, dass das Eisen der früher für andere Zwecke gebrauchten Ventile während der Dauer der Messungen Gas abgibt. So wurde auch bei Verwendung der Ventile als höchstes Vakuum nur ein Druck von 1.10^{-4} mm Hg erzielt. Es wurde daher auf die bequemen Ventile verzichtet und an ihrer Stelle die viel unhandlicheren, aber doch leichter zu entgasenden Zerschlageventile aus Glas benutzt.

Ein solches Zerschlageventil besitzt eine in ein Rohr von 8 mm Durchmesser hineinragende Kugel von dünnem Glas, die dieses Rohr gegen seine mit dem Inneren der Kugel kommunizierende Fortsetzung abschliesst. Die Kugel kann durch eine Glasspitze, die unter Benutzung eines von ihr umschlossenen Eisenkernes elektromagnetisch bewegt wird, zerschlagen werden, wodurch sich das Ventil öffnet. Das ist natürlich nur einmal möglich, und das nachherige Verschliessen der Leitung kann dann auch nur durch Abschmelzen geschehen. So ist die Handhabung der Ventile umständlich, aber sie können natürlich wie die übrigen Teile der Apparatur gereinigt und ausgebacken werden.

Zersetzung bei kleinen Drucken. Ergebnisse der Versuche.

Mit diesem Gerät wurden nun zunächst einige Versuche gemacht, die ganz unverständliche Ergebnisse lieferten. Das aus dem Vorvolumen in das Reaktionsgefäss bis zu Drucken vonetwa 2 *bis* 4 Hunderstel Millimeter eingeführte Pentoxyd lieferte nach dem Überströmen nur eine ganz geringe Druckzunahme, d. h. einen ganz geringen Zerfall — 20 % und dergl. — und zwar bei 37,5°, wo bei normalem Reaktionsverlauf die Zersetzung in 90 Minuten bis 50 % fortschreitet. Nachträgliche Steigerung der Temperatur des Reaktionsgefässes ergab bei einigen Versuchen nur die thermische Druckzunahme, bei einem, wo 100° über 1 Std. gehalten wurde, darüber hinaus noch etwa 10 % Zersetzung.

Zwei typische Versuche seien mitgeteilt — die Drucke sind hier wie auch weiterhin in 10^{-4} mm Hg angegeben :

Versuch III

p_0 *berechnet* = 284

Temp.	t min.	p gef	Temp.	p gef.	p ber.
37.5	0	246	37.5	255	(255)
	180	250	19.2	226	249
	300	255	0.7	204	224
			37.5	257	255
			50.0	278	265
			65.0	294	277
			37.5	259	255

Versuch IV

p_0 *berechnet* = 365

Temp	t min.	p gef.	Temp.	p gef.	p ber.
37.5	0	392	37.5	391	(391)
	60	391	50.0	413	406
			65.0	452	415
			100.0	478	470
			100.0 [1]	518	470
			13.4	405	362
			37.5	441	391

[1] Nach 90 Minuten.

Bei Versuch III betrug der berechnete Anfangsdruck — aus dem Druck im Vorvolumen und dessen Verhältnis zum Hauptvolumen — p_0 berechnet = 284×10^{-4} mm, bei Versuch IV p_0 berechnet = 365×10^{-4} mm. Dass er im zweiten Falle etwas grösser gefunden wurde, erklärt sich zwanglos aus der Tatsache, dass der Druck im Vorvolumen gemessen wurde, bevor dieses gegen das Ausfriergefäss des Pentoxyds abgeschmolzen wurde : die Zersetzung an der Abschmelzstelle bringt bei dem geringen Vorvolumen eine bemerkbare Zersetzung und Druckzunahme mit sich.

Bei Versuch III wurde der Druck im Vorvolumen nach dem Abschmelzen ermittelt. Wenn jetzt $p_{0\,\text{gef.}}$ etwas kleiner ist als $p_{0\,\text{ber.}}$, so dürfte das auf eine geringe Adsorption zurückzuführen sein.

Will man die bei diesen Versuchen beobachtete geringe Druckzunahme im Hauptgefäss verstehen, so gibt es drei Möglichkeiten : Das Pentoxyd ist schon im Vorvolumen fast ganz zerfallen, es zerfällt im Moment des Einströmens oder endlich die Reaktion im Hauptgefäss hört tatsächlich auf, lange bevor das Pentoxyd zersetzt ist. Die zweite Möglichkeit kann bei der leidlichen Übereinstimmung von $p_{0\,\text{ber.}}$ und $p_{0\,\text{gef.}}$ als ausgeschlossen gelten ; die erste ist sehr unwahrscheinlich, aber zunächst auch nicht schwerer vorstellbar als die letzte. Jedenfalls bedurfte es weiterer Bestimmungsstücke, um die Frage zu klären.

Die gewannen wir bei den späteren Versuchen dadurch, dass wir an das Hauptgefäss einen Ansatz anfügten, der mit flüssiger Luft gekühlt werden konnte. Damit konnten dann alle Stickoxyde ausgefroren werden, so dass der Druck des Sauerstoffs allein gemessen werden konnte. Ausserdem wurde die Gelegenheit benutzt, um noch eine Leitung einzubauen, durch welche das Hauptgefäss vor dem Evakuieren mit Stickoxyd und Ozon gefüllt werden konnte, um so alle etwaigen Unreinigkeiten zu zerstören.

Die so ausgeführten Versuche zeigten ganz analoge Ergebnisse wie die früheren : unerheblicher Zerfall bei 37,5°, der auch bei Erwärmen bis 100° durchaus nicht vollständig wurde ; dabei stimmten die aus dem Gesamtdruck und dem Sauerstoffdruck berechneten Zersetzungsgrade ganz befriedigend, wenn auch nicht sehr exakt überein. Besonders beweisend für die Brauchbarkeit der Druckmessungen war ein Versuch, bei dem durch vorheriges Erhitzen im Vorvolumen das Pentoxyd zerstört war und somit ein Gemenge von $4NO_2 + O_2$ überführt wurde. Dieser lieferte folgende Zahlen :

Totaldrucke
p_0 ber. aus Vorvolumen..... 610
p_0 gefunden (37.5°C) 567
Thermische Ausdehnung

Temp.	p ber.	p gef.
37.5	(567)	567
11.5	512	524
14.0	513	525
50.0	590	605
65.0	641	640
99.0	672	680
37.5	567	557

Sauerstoffdruck, Temp. = 37.5°

p gefunden.....	118
p aus Vorvolumen..	122
p aus Gesamtdruck.	113

Daraus folgt, dass die Messungen des Gesamtdruckes wie die des Sauerstoffes ein Bild der Umsetzung geben — allerdings kein ganz exaktes. Denn das Manometer liefert ja nur einen Wert für $\Sigma(p\sqrt{M})$, und die Gaszusammensetzung im Manometer ist, da an einem Aufhören der Reaktion bei ziemlich unbestimmten Werten nicht mehr zu zweifeln ist, unbestimmt. Immerhin sind die Fehler, wie eine Überschlagsrechnung ergibt, nicht allzu gross; man kann schätzen, dass die wahren Drucke vielleicht maximal 20% kleiner sein können als die von uns aus dem Abklingen des Manometerpendels berechneten.

Um uns von dieser Unsicherheit frei zu machen, wurden die nächsten Messungen unter gleichzeitiger Beobachtung des Totaldruckes und des Sauerstoffdruckes ausgeführt. Dadurch wurden wir von der Unsicherheit der Angaben des Manometers befreit, da wir ja jetzt auch bei jeder Druckmessung eine Analyse des Gases vornahmen. Das Manometer wurde daher jetzt bei Zimmertemperatur verwendet.

Wir hatten nach den voraufgegangenen Beobachtungen nicht die Erwartung, dass wir nun sauber reproduzierbare Zahlen erhalten würden. Das war in der Tat nicht der Fall: die Reaktion beginnt mit ziemlich schwankender Geschwindigkeit und klingt mehr oder weniger schnell ab. Versuch X und XI mögen das illustrieren.

In ihnen führen wir auf unter t die Zeit nach dem Überströmen ins Hauptgefäss, unter p_{O_2} den gefundenen Sauerstoffdruck, unter p_{tot} den gefundenen Gesamtdruck unter $p_{tot\ ber.}$ den Gesamtdruck, der sich berechnet, wenn man den Druck des Vorvolumens mit dem Verhältnis der Volumina (1/411) multipliziert ($p_{0\ ber.}$) und hierzu die Druckvermehrung gibt, die sich nach $2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2$

Versuch X

Temp. = 37.5°			p_0 ber. = 132		
t Min.	pO_2	p tot.	p tot ber.	k mon × 10^3	
0	14.5	189	176		49 % Umsatz
25	20.4	199	192	4.95	davon 22 %
55	23.8	201	203	2.66	im Vorvolumen.
95	28.1	211	216	2.50	
155	28.4	215	217	0.13	
575	32.5	230	233		

Versuch XI

Temp. = 37.5°			p_0 ber. = 134		
t Min.	pO_2	p tot.	p tot ber	k mon × 10^3	
0	11.7	162	170		27 % Umsatz
30	14.2	164	177	1.53	davon 8 %
60	16.2	164	183	1.28	im Vorvolumen
121	17.3	170	186	0.52	
606	17.9	170	188		

aus dem gemessenen Sauerstoffdruck ergibt, also das Dreifache von p_{O_2}. Die Übereinstimmung mit dem gefundenen Gesamtdruck ist sehr befriedigend und beweist wieder die Brauchbarkeit dieser Analysenmethode. Wir haben dann in einer letzten Spalte die monomolekulare Geschwindigkeitskonstante berechnet. Sie müsste normal etwa 9×10^{-3} sein; sie beginnt in der gleichen Grössenordnung, aber mit merklich kleineren Werten, und fällt schnell ab.

Nach alledem kann wohl kaum noch ein Zweifel daran sein, dass wir es hier mit einer Reaktion zu tun haben, die, ohne dass die reaktionsfähige Substanz verbraucht wird, aufhört — einschläft. Um das nun mit aller Bestimmtheit zu zeigen, haben wir eine Einrichtung getroffen, welche uns erlaubte, das am Ende der Reaktion vorhandene Pentoxyd und Dioxyd einzeln zu bestimmen.

Das Ausfriergefäss wurde so eingerichtet, dass die Konzentration der in ihm enthaltenen Gase mit dem Photometer bestimmt werden konnte, es wurde aus Quarzglas hergestellt, 9,5 mm Durchmesser, 93 mm lang mit planen Stirnflächen. Nach dem Ausfrieren wurde es abgeschmolzen, möglichst schnell nach dem Auftauen photometriert zur Bestimmung des Dioxyds und dann erhitzt. Bei der jezt vorhandenen viel höheren Konzentration zerfiel das Pentoxyd (doch siehe Seite 339) und die Zunahme an Dioxyd ergab dann einen Wert für das vorhanden gewesene Pentoxyd.

So wurden die Ergebnisse der Versuche XII und XIII gewonnen. Die Druckmessungen wurden hier nur noch nach dem Ausfrieren, also nur noch am Sauerstoff vorgenommen, im übrigen ist zu den mitgeteilten Daten nichts zu bemerken.

Versuch XII

Temp. = 37.5°			p_0 ber. = 120	
t Min.	pO_2	p tot. ber	k mon × 10^3	
0	10.5	153		20 % Umsatz
40	11.3	154	0.60	davon 18 %
100	11.6	156	0.10	im Vorvolumen
291	11.7	156	0.011	
1496	12.2	157		
pNO_2 gef. Photom. = 51 pNO_2 ber. aus pO_2 = 49		nach Erhitzung	pNO_2 tot. Photom. = 351 pNO_2 tot. aus p_0 ber. = 240	

Versuch XIII

Temp. 37 5°			p_0 ber. = 293	
t Min.	pO_2	p tot ber.	k mon × 10^3	
0	18.0	347		32 % Umsatz
15	23.1	363	2.63	davon 12 %
46	28.6	369	1.47	im Vorvolumen
91	32.2	390	0.67	
151	34.3	397	0.22	
212	36.6	403	0.34	
875	40.6	415		
pNO_2 gef. Photom. = 219 pNO_2 ber. aus p_{O_2} = 162		nach Erhitzung	pNO_2 tot Photom. = 570 pNO_2 aus p_0 ber. = 586	

Auch diese Versuche zeigen in sich befriedigende Übereinstimmung, im besonderen ist — vielleicht von der photometrischen Endmessung bei Versuch XII abgesehen — die direkt gemessene Konzentration des Dioxyds stets sehr nahe identisch mit der aus den Messungen des Sauerstoffdruckes berechneten. Ganz unverkennbar tritt das wesentliche Moment hervor, die Dioxydzunahme nach Erwärmen des Quarzrohres, d. h. die Anwesenheit von unzersetztem Pentoxyd vor dieser Erhitzung.

Mit all diesen Versuchen ist daher auf das Sicherste bewiesen, dass der Pentoxydzerfall bei kleinen Drucken nur noch partiell vor

sich geht, dass die Reaktion aufhört, längst ehe alles Pentoxyd verbraucht ist.

Zersetzung bei kleinen Drucken. Diskussion der Beobachtungen von Hirst und Rideal.

Diese Beobachtungen erlauben nun zwanglos, die Ergebnisse der Untersuchung von Hirst und Rideal zu verstehen. Bei diesen wurde nur der Druck des nach dem Ausfrieren der Stickoxyde verbleibenden Sauerstoffs bestimmt. Seine Anderung zwischen $t = 0$ und $t = \infty$ wurde als Mass für das vorhandene Pentoxyd benutzt und wenn eben bei $t = \infty$ noch nicht alles Pentoxyd zersetzt ist,

Table I

Nach Hirst und Rideal

Expt.	$P(N_2O_5)$	P (total)	k uni) $\times 10^3$ Beginning	k uni) $\times 10^3$ End	Remarks
	Initial	Température = 33 5° C.			
3	0.01	0.045	23.5	6.0	
5	0.139	0.180	16.0	11.9	
6	0.056	0.075	17.5	11.0	
10	0.099	0.115	14.7	6.5	
11	0.019	0.050	23.5	9.0	
12	0.143	0.170	12.8	5.9	
13	0.282	0.290	8.65		Small irregul. variations in mono-
14	0.260	0.300	7.89		molec const. Mean value quoted
15	0.101	0.120	15.4	6.4	Extra platinum in bulb. Surf. of
16	0.072	0.095	16.9	8.0	platinum increased by factor 3.
17	1.280	1.450	6.54		With Mac Leod gauge.
18	0.035	0.085	21.0	7.3	
19	0.039	0.065	19.4	9.4	Ditto $0{,}05^{mm}0_2$ admitted at start.
21	0.138	0.220	9.0	7.5	$0{,}028^{mm}$ oxygen present.
22	0.071	0.080	16.8	9.2	
25	0.025	0.035	56.0	11.8	Glass-wool packed bulb. insuffi- ciently baked out.
26	0.037	0.070	22.9	12.5	Glass-wool thoroughly cleaned and baked out.
		Température = 43.8° C			
28	0.084	0.095	52.0	28.8	
29	0.030	0.030	65.0	36.3	Reaction observed for first 40 min. only. $0{,}007^{mm}0_2$ prés. at start

so wird bei den früheren Zeiten eine zu geringe Konzentration in Rechnung gesetzt und die Konstante zu gross gefunden.

Dass diese Störung sicher bei ihren Versuchen auftrat, das geht aus ihrer Zusammenstellung hervor, die wir hier wiedergeben. (Tabelle I nach HIRST und RIDEAL).

In ihr ist P (N_2O_5) initial, der nach Obigem aus der Differenz der Sauerstoffdrucke bei $t = \infty$ und $t = 0$ berechnete Pentoxyddruck ; P tot. ergibt sich, indem zu diesem Druck der gefügt wird, der sich aus einer Messung des Sauerstoffdruckes zur Zeit $t = 0$ und dem Verhältnis O_2 zu $4NO_2$ ergibt. Der Unterschied zwischen P(N_2O_5) initial und P tot. würde, wenn P(N_2O_5) initial richtig bestimmt wäre, nur darauf zurückzuführen sein, dass ein Teil des Gases schon zur Zeit $t = 0$ zersezt ist, und so ist bei den Versuchen mit höheren Drucken tatsächlich P initial immer nur wenig kleiner als P total — das Gas enthält ein paar Prozent Zersetzungsprodukte — und in diesem Falle liefert es wenigstens ungefähr die normale Geschwindigkeitskonstante.

Dass verdünnteres Gas stärker zersetzt sein sollte, dafür ist kein Grund einzusehen ; aber bei diesen Versuchen (3, 11, 26 besonders) ist das P initial sehr viel kleiner als P total : das P initial ist zu klein bestimmt worden. HIRST und RIDEAL geben in ihrer Arbeit an, dass sie mehrere Versuche (nach ihrer Versuchsaufstellung sind es 10), nicht angeführt haben, weil in ihnen nur noch geringer Umsatz sich zeigte. Dies ist zu bedauern, denn wahrscheinlich sind diese Versuche gerade die typischen für das Verhalten des Pentoxydzerfalles bei kleinen Drucken.

In nachstehender Tabelle seien Versuch 6 und 19 von HIRST und RIDEAL in Parallele gesetzt zu Versuch X und XIII der unsrigen. k_{mon} ist bei diesen nur unter Verwertung der Sauerstoffdruckmessungen berechnet, also vollkommen analog der Rechnungsart von HIRST und RIDEAL.

Der Vergleich der auf diese Weise dargestellten Versuchsergebnisse bringt diese zur vollkommenen Deckung. Versuch X und XIII zeigen auch, wie nach etwa 180 Minuten die Geschwindigkeit des Zerfalles steil abfällt. Die in Figur 4 der Arbeit von HIRST und RIDEAL dargestellte Kurve zeigt, dass auch ihre Konstanten bei wachsendem Zerfall ebenfalls kleiner werden als sie nach der geforderten DUSHMAN-RIDEAL'schen Beziehung sein müssten.

Hirst und Rideal

Versuch VI

Temp. 33,5

$PN_2O_5 = 0.0556$ P_{O_2} anf. $= 0.0067$

t	$p \times 10^4$	$k_{mon} \times 10^3$
0	0	—
10	43	16,9
20	83	18,6
30	111	15,5
40	133	14,1
50	152	14,0
60	166	11,8
Inf.	278	—

Versuch XIX

Temp. 33,5

$PN_2O_5 = 0.0386$ P_{O_2} anf. $= 0.002$

t	$p \times 10^4$	$k_{mon} \times 10^3$
0	0	—
10	34	19,4
20	59	17,1
30	77	14,4
40	90,5	12,4
50	101,5	11,3
60	119,0	9,74
Inf.	193	—

Sprenger

Versuch X

Temp. 37,5

$PN_2O_5 = 0{,}00360$ P_{O_2} anf. $= 0{,}00145$

t	$p \times 10^5$	$k_{mon} \times 10^3$
0	0	—
25	5,9	15,9
55	9,3	11,0
95	13,6	12,6
155	13,9	1,2
Inf.	18,0	—

Versuch XIII

Temp. 37,5

$PN_2O_5 = 0{,}00552$ P_{O_2} anf. $= 0{,}00180$

t	$p \times 10^5$	$k_{mon} \times 10^3$
0	0	—
15	4,1	17,0
46	10,6	12,2
91	14,2	7,87
151	16,3	4,80
Inf.	22,6	—

Trägt man in diese Kurve noch ihren Versuch 19 und die übrigen in diesen Druckbereich fallenden Versuche auf, so weichen die Kurven für die aufgetragenen Versuchsergebnisse alle in Richtung einer zu starken Verkleinerung der Konstanten mit steigendem Druck von der theoretischen Kurve ab und lassen später einen Geschwindigkeitssturz, wie bei Versuch X und XIII erwarten. Leider kann man an den von den Autoren gegebenen Versuchsdaten den weiteren Verlauf der Geschwindigkeit nicht erkennen, da die mitgeteilten Messungen nicht über 60 Min. hinausgehen.

Alle Tatsachen sprechen also dafür, dass die Versuche von Hirst und Rideal denselben Verlauf zeigen, wie die in dieser Arbeit

angeführten, und dass die Verfasser die Ergebnisse ihrer Versuche falsch interpretiert haben.

Wie die Ergebnisse von HIBBEN in Einklang zu bringen sind mit den hier mitgeteilten Versuchen und mit denen von Hirst und Rideal haben wir nicht ermitteln können.

ZERSETZUNG BEI KLEINEN DRUCKEN. DEUTUNG DER VERSUCHSERGEBNISSE.

Das Aufhören des Stickpentoxydzerfalles wird verständlich, wenn man einen Kettenmechanismus annimmt und die Beobachtungen berücksichtigt, die SEMENOFF [1] und seine Mitarbeiter bei der Oxydation von Phosphordampf und Schwefeldampf [2] durch Sauerstoff bei sehr kleinen Drucken gemacht haben.

Gegen die Annahme einer Reaktionskette beim Pentoxydzerfall sind allerdings mehrfach Bedenken geäussert worden, z. B. von TOLMAN [3]. Diese machen geltend, dass die Reaktion wahrscheinlich endotherm ist. Nun sind die vorhandenen kalorimetrischen Bestimmungen recht unsicher, und erheblich ist die negative Wärmetönung bestimmt nicht. Aber auch wenn sie es in bescheidenem Masse wäre, so braucht das nicht gegen einen Kettenmechanismus zu sprechen. Denn es ist ja durchaus nicht nötig, dass die Gesamtenergie (Aktivierungswärme der Ausgangsmolekel vermindert um die negative Wärmetönung) gleichmässig auf alle drei (oder mehr) Molekeln der Zerfallsprodukte verteilt ist; kinetische Energie müsste das wohl sein, aber innere braucht das durchaus nicht : wenn eine Halogenmolekel durch Aufnahme eines Lichtquants in zwei Atome zerfällt, so ist das eine ein normales, das andere ein angeregtes, und Ähnliches erscheint auch allgemein plausibel.

Und für eine Kette reicht es natürlich vollkommen aus, wenn eines der Zerfallsprodukte die Energie weitergibt — ja das ist wahrscheinlich eine notwendige Bedingung für eine ruhige Reaktion. Täte es jedes von ihnen, so gäbe das eine Lawine, eine Explosion, schwerlich eine korrekte monomolekulare Reaktion.

Es ist möglich, dass solche Konzentrierung der Energie auf ein einzelnes Zerfallsprodukt befördert wird durch die Tatsache, dass

[1] *Z. Physik*, **39**, 547 (1926), und **46**, 109 (1927).
[2] *Z. Physik*, **48**, 571 (1928).
[3] *J. Amer. Chem. Soc.*, **47**, 1524, und **26**, 52 (1925).

unsere Reaktion ja in zwei Stufen verläuft, — und von denen ist die zweite bestimmt exotherm.

Wir können das für beide im Anfang dieses Berichts gegebenen Möglichkeiten zeigen. Für den Fall, dass $NO + N_2O_5 = N_2O_4 + NO_2$ die zweite Stufe ist, folgt es einfach aus den bekannten thermochemischen Daten. Für die Reaktion $N_2O_3 + N_2O_5 = 2N_2O_4$ fehlen uns die thermochemischen Daten für N_2O_3. Wir wissen aber, dass ein Gemenge von NO und NO_2 bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck mit einer eben messbaren, wenn auch kleinen Konzentration von N_2O_3 im Gleichgewicht steht ; daraus folgt nach dem dritten Wärmesatz, dass die Wärmetönung U der Reaktion

$$NO + NO_2 = N_2O_4 + U$$

klein aber positiv ist. Und dann könen wir wieder unter Benutzung bekannter Daten ableiten :

$$N_2O_3 + N_2O_5 = 2N_2O_4 + U + 10{,}5 \text{ cal.}$$

also auch so ist die zweite Stufe erst recht exotherm. Eine Energiekette wäre daher durchaus möglich ; diese müsste nun, während sie unter normalen Verthältnissen eine grosse und konstante Zahl von Gliedern hat, bei diesen niederen Drucken frühzeitig abbrechen, und das ist etwas, wofür die Beobachtungen von SEMENOFF und seinen Mitarbeitern tatsächlich Analoga bieten.

Aus unseren Versuchen folgt, dass in den meisten Fällen nach dem Einströmen in das Reaktionsgefäss zunächst eine Reaktion statthat, die dann aber allmählich aufhört, einschläft. Wann dies geschieht ist einigermassen zufällig, jedenfalls aber durchaus nicht vom Druck abhängig, wie die Versuche bei 1 /100 und 5 /1000 mm zeigen. — Nun hat aber bei dem Aufenthalt im Vorraum immer eine gewisse Zersetzung stattgefunden, allerdings besonders an der räumlich begrenzten Abschmelzstelle. Wir nehmen nun mit Semenoff an, dass im reaktionsfähigen Pentoxyd gewisse wenige aktive Zentra vorhanden sind. Von diesen aus verbreitet sich die an ihnen stattfindende Reaktion, indem die in den Reaktionsprodukten aufgehäufte Energie auf die Molekeln des Pentoxyds übertragen wird ; bei kleinen Drucken wird dann ein Teil dieser energiereichen Reaktionsprodukte an die Gefässwände gelangen und dort ihren Energieüberschuss abgeben. Das würde die Versuche verständlich machen : Das Pentoxyd des Vorraums, das dort unter erheblichen Drucken (8-30 mm) stand, enthielt noch einige aktive Zentra,

allerdings in zufälliger und unregelmässiger Menge. Diese Zentra wirken sich im Reaktionsgefäss noch aus, aber ihre Folgezentra geraten mehr und mehr an die Wand und werden dort unwirksam.

Sicherlich ist diese Deutung der Versuche noch sehr unsicher, aber so viel wir sehen, enthält sie keine unmöglichen Annahmen. Ja, wir können aus unseren Beobachtungen noch eine anführen, die stark zu Gunsten dieser Darstellung spricht : nach dem Aufhören der Reaktion haben wir bei den Versuchen XII und XIII das Pentoxyd mit dem gebildeten Dioxyd in dem zu photometrierenden Rohr ausgefroren, um es nach der Photometrierung des Dioxydes zu zersetzen. Diese Zersetzung ging nun (bei Drucken von etwa 1 mm) ganz ungewöhnlich träge vor sich ; vielmehr sie blieb zunächst auch bei recht hoher Temperatur noch aus, um dann, einmal eingeleitet, schnell sich zu vollenden.

Das würde dafür sprechen, dass zunächst keine Keime darin waren und dass diese dann, einmal gebildet, mit der für die hohe Temperatur charakteristischen Geschwindigkeit sich vermehrten.

Diese Erscheinung wollen wir verfolgen, wie wir überhaupt beabsichtigen, die Untersuchung fortzuführen.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Juli 1928.

DISCUSSION

M. Rankenburger. — Ich erlaube mir auf eine kürzlich erschienene Arbeit von A. G. Loomis und D. F. Smith [1] hinzuweisen, die ebenfalls die N_2O_5 — Zersetzung bei sehr niedrigen Drucken behandelt. Die Autoren kommen dort zu dem Ergebnis, dass die Adsorption des Gases an den Wänden des Reaktionsraumes und andere, bei den extrem niedrigen Drucken auftretende Fehlerquellen so stark ins Gewicht fallen, dass ihnen reproduzierbare Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit unmöglich sind. Ich möchte mir daher die Frage gestatten, inwieweit diese Störungen bei Ihren Versuchen ebenfalls aufgetreten sind und wie sie behoben werden konnten.

M. Pienkowski. — Le problème traité par M. le prof. Bodenstein est lié avec un phénomène étudié depuis de longues années, celui de la luminescence retardée observée dans l'air. On sait que lorsqu'on fait passer la décharge électrique par un mélange d'oxygène et

[1] *J. Amer. Chem. Soc.*, **50**, 1804 (1928).

d'azote ce mélange émet, après la décharge, une luminescence jaune-verdâtre. Mme M. Majewska en étudiant l'extinction progressive de cette luminescence dans un courant gazeux, a établit que l'extinction suit la loi purement exponentielle (1). La réaction excitatrice doit donc être une réaction monomoléculaire. L'hypothèse de Strutt qui attribuait l'excitation à la réaction d'oxydation de NO par O_3 doit donc être abandonnée. Plus pausible paraît l'idée d'attribuer l'excitation à la décomposition de N_2O_5 formé dans le mélange. Si toutefois, comme l'a montré M. Bodenstein, cette décomposition constitue une chaîne de réactions il est actuellement impossible de décider laquelle est responsable de la luminescence. Cependant, dernièrement, Mme Majewska a pu montrer, qu'outre la luminescence à spectre continu, correspondant probablement au phénomène de la dissociation des molécules, il y a également l'émission du spectre discontinu dans l'ultraviolet : cela permettra de fixer la nature des porteurs de ce spectre. Son étude est actuellement poursuivie.

M. Norrish. — I should like to suggest purely for discussion an alternative explanation of the very interesting facts which Professor Bodenstein has put before us. It is well known that for a unimolecular reaction there should be a region of pressure where the velocity is no longer proportionnal to the pressure but where it sinks much more rapidly than the pressure. It is therefore possible that at the low pressure used Professor Bodenstein has reached a stage where the homogeneous decomposition of nitrogen peroxide is negligeable and that the decomposition he observes is due to a heterogeneous reaction at the walls of the vessel. This heterogeneous reaction may be considered small and negligable at higher pressures when the homogeneous decomposition of the gas takes place, but becomes of importance when the homogeneous gas reaction has passed beyond the unimolecular stage and has become insignificant.

In support of this I believe that there is a certain amount of evidence that nitrogen pentoxide is adsorbed by quartz and glass surfaces. Further if one of the products of the heterogeneous reaction the nitrogen peroxide or the oxigen were preferentially adsorbed by the surface, the heterogeneous reaction itself would eventually become auto-poisoned and we should have the premature cessation of the reaction described by Professor Bodenstein. I do not wish to be taken as supporting this hypothesis, but merely put it froward because I think it ought to be considered before we apply the chain theory to this reaction. Perhaps a test could be applied by

(1) M. Majewska, *Z. Physik*, 50, 372 (1928).

the addition of quartz beads increase in surface. I should like to hear Professor Bodenstein's remarks on these suggestions.

M. Bodenstein. — Wir haben natürlich zuerst versucht unsere Beobachtungen zu deuten durch die Annahme, dass bei den kleinen Drucken an Stelle der monomolekularen Reaktion die bimolekulare tritt, wie beim Azoisopropan etc. Aber die Reaktion hört bei uns auf, ohne dass die Konzentration des Pentoxyds irgend erheblich kleiner wird (und während der Gesamtdruck sogar ein wenig steigt). Die Abnahme des Umsatzes erfolgt also nicht nach einem Gesetz der zweiten Ordnung, sondern vielleicht der zehnten oder dergl.

Es scheint auch von der Vorgeschichte des Gases abzuhängen, ob es sich noch ein wenig zersetzt oder nicht ; wir wollen neue Versuche machen, um das zu prüfen.

Eine gewisse Adsorption von Pentoxyd findet statt, und es wäre möglich, dass der Zerfall des adsorbierten Pentoxyds durch NO_2 vergiftet wird. Aber diese Reaktion ist, wenn sie überhaupt messbar ist, jedenfalls sehr langsam. Das Aufhören der homogenen Gasreaktion hat ja mit ihr auch nicht direkt zu tun.

M. Briner. — A propos de l'arrêt de la décomposition de N_2O_5 avant que la totalité du corps soit détruit, je signale une propriété semblable, d'une autre réaction. Il s'agit de la réaction entre SO_2 et le peroxyde d'azote, étudiée pour la première fois par La Provostaye. Nous avons établi, avec M. G. Lunge, que le processus répondait à l'équation

$$3NO_2(N_2O_4) + 2SO_2 = S_2O_5N_2 + NO.,$$

Or, là aussi, en phase gazeuse, la réaction s'arrête bien avant que la totalité du peroxyde d'azote (en présence d'excès de SO_2), ait été consommée.

M. Bodenstein. — Diese Mitteilung ist sehr interessant. Vielleicht giebt es noch eine Anzahl ähnlicher Beobachtungen, die nicht publiziert sind.

M. Daniels. — I should like to ask Professor Bodenstein if he thinks that other unimolecular reactions, such as the decomposition of ethers will prove to be chain reactions.

Also I should like to ask professor Bodenstein if he has any idea how many times an activate molecule of the products can collide with inert molecules before breaking the chain. Experiments with nitrogen and inert solvents indicate that the normal unimolecular constant is maintained when these molecules are present in large excess.

In the work just published by RICE, UREY and WASHBURN it was found that nitrogen pentoxide at low pressures does not decompose at all when it is passed through a heated chamber as a unidirectional stream of molecules. This fact was taken to show that the reaction is not affected by theory of a chain reaction.

QUE PENSER DE L'EXISTENCE DES MOLÉCULES TRIATOMIQUES DES HALOGÈNES ET DE LEUR INTERVENTION DANS LES RÉACTIONS CHIMIQUES ?

PAR M.

A. Berthoud (Neuchâtel)

Résumé. — L'opinion a été émise que, pour rendre compte de la cinétique de certaines réactions des halogènes, il est nécessaire d'admettre l'intervention de molécules actives triatomiques, Cl^3, Br^3 et même I^3. Cette manière de voir qui a été développée surtout par Cathala, n'est pas partagée par l'auteur qui étudie spécialement la synthèse du phosgène et la bromuration des composés éthyléniques auxquelles l'hypothèse des « halogénozones » passe pour avoir été appliquée avec le plus de succès. Il montre que les faits observés s'expliquent tout aussi bien en admettant la formation du composé intermédiaire COCl, dans la première de ces réactions, et d'un produit d'addition monobromé, dans la seconde. En ce qui concerne cette dernière, des faits nouveaux confirment le mécanisme qui a été proposé par Berthoud et Béraneck et qui a été combattu par Cathala et par Ghosh et Purkayastha. Il a été constaté notamment que dans l'action prolongée de la lumière sur une solution de brome et du nitrile α-phénylcinnamique, il y a formation de composés faiblement bromés de la formule $C^{30}\,H^{21}\,N^2\,Br$, ce qui s'explique aisément si on admet ce mécanisme, tandis que celui qui a été proposé par Cathala et par Ghosh et Purkayastha n'en rend pas compte.

Pour expliquer la cinétique de certaines réactions des halogènes, plusieurs auteurs ont admis l'existence de molécules actives Cl_3, Br_3 et même I_3. Cette hypothèse a été envisagée tout d'abord par

GÖHRING [1] dans ses essais théoriques sur la photosynthèse de l'acide chlorhydrique. Elle a été reprise ensuite par CHRISTIANSEN [2] et par BODENSTEIN et PLAUT [3], pour la formation du phosgène, par GHOSH et PURKAYASTHA [4], pour la bromuration des composés éthyléniques et surtout par CATHALA [5] qui en a fait la base d'une théorie générale des photoréactions des halogènes.

L'existence des « halogènozones » et leur intervention dans les réactions chimiques me paraissent cependant fort douteuses, et dans l'état actuel de nos connaissances, elles ne me semblent s'imposer dans aucun cas [6]. Nous ne discuterons pas ici toutes les réactions qu'on a cherché à interpréter en admettant ces molécules triatomiques. Sur le mécanisme de plusieurs d'entre elles on ne peut faire que des suppositions éminemment provisoires et qui ne peuvent constituer un argument ni pour ni contre l'hypothèse des halogènozones. Nous ne nous arrêterons donc qu'à quelques réactions auxquelles l'hypothèse a été appliquée avec un certain succès et à l'interprétation desquelles elle est, suivant les uns, particulièrement nécessaire [7].

C'est spécialement dans les réactions du brome et du chlore que l'intervention de molécules triatomiques d'un halogène a été envisagée. Cependant, d'après CATHALA [8], la réaction de l'iode avec l'oxalate de potassium en présence de l'iodure « rentre parfaitement

[1] GÖHRING, *Z. Elektrochem.*, **27**, 511 (1921).

[2] CHRISTIANSEN, *Z. phys. Chemie*, **103**, 99 (1923).

[3] BODENSTEIN et PLAUT, *Z. phys. Chemie*, **110**, 399 (1924).

[4] GHOSH et PURKAYASTHA, *J. Ind. Chem. Soc.*, **2**, 261 (1926) ; **4**, 409 (1927).

[5] CATHALA, *J. Ch. Phys.*, **24**, 663 (1927) et **25**, 183 (1925).

[6] Les observations de Venkataramajah (*a*) sur une forme active du chlore ayant une certaine stabilité et se formant sous l'action des radiations ultraviolettes, dans laquelle certains auteurs ont voulu voir le chlorozone ont été sans lendemain et sont d'ailleurs rendues très improbables par tout un ensemble de faits. L'existence du chlorozone n'est donc fondée que sur des considérations de dynamique chimique.

(*a*) VENKATARAMAJAH, *J. phys. Chem.*, **27**, 74, 961 (1923).

[7] On sait que l'existence d'une forme active de l'hydrogène qui se distingue de l'hydrogène atomique de Wood ou de Langmuir a été indiquée par plusieurs expérimentateurs. Elle prendrait naissance sous l'action des rayons α (Duane et Wendt), de l'effluve électrique (Wendt et Landauer), dans la combustion de l'hydrogène, dans l'action d'un acide sur un métal ainsi que dans les électrolyses (Venkataramajah et Grubb). Elle a été généralement attribuée à des molécules H_3, *l'hyzone*. L'existence de cette forme active de l'hydrogène a été cependant rendue douteuse par les expériences de Paneth (*a*) et de ses collaborateurs, ainsi que par celles de Smallwood et Urey (*b*) qui, en évitant soigneusement toute cause d'erreur, n'ont réussi à obtenir cette forme active par aucune des méthodes indiquées.

(*a*) PANETH, KLEVER et PETERS, *Z. Elektrochem.* **33**, 102 (1927).

(*b*) SMALLWOOD et UREY, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 620 (1928).

[8] *Loc. cit.*

dans son schéma », car dit-il, « dans l'interprétation théorique de leurs résultats, ces auteurs (BERTHOUD et BELLENOT) (1) font intervenir l'iodozone I_3, sous forme ionisée cependant ».

Il est à remarquer que l'iodozone ionisé, soit les ions I'_3 n'est plus de l'iodozone. En outre, ces ions, dans la réaction envisagée sont *inactifs* comparativement aux molécules I_2 et ainsi, contrairement à l'affirmation de Cathala, l'action de l'iode sur l'oxalate de potassium ne rentre absolument pas dans son schéma et on peut en dire autant de toutes les autres réactions photochimiques de l'iode.

Chlorozone. La Synthèse du phosgène. C'est particulièrement dans la synthèse du phosgène qu'on a fait jouer un rôle au chlorozone. Sans parler des recherches antérieures, la cinétique de cette réaction, dans l'obscurité, a été étudiée par CHRISTIANSEN et par BODENSTEIN et PLAUT et celle de la réaction photochimique, par CATHALA (2) et par BODENSTEIN avec plusieurs collaborateurs (3)

D'après ces recherches, la vitesse de la réaction thermique (température voisine de 400°), est exprimée par la formule :

$$(1) \qquad d[COCl_2] : dt = k_1[CO][Cl_2]^{3/2} - k_2[COCl_2][Cl_2]^{1/2}.$$

Christiansen (4) a montré que ces résultats peuvent s'expliquer en admettant la formation de molécules actives Cl_3 ou bien celle du radical intermédiaire COCl, soit par les deux processus suivants :

A	B
$Cl_2 \rightleftarrows 2Cl$	$Cl_2 \rightleftarrows 2Cl$
$Cl_2 + Cl \rightleftarrows Cl_3$	$CO + Cl \rightleftarrows COCl$
$Cl_3 + CO \rightleftarrows COCl_2 + Cl$	$COCl + Cl_2 \rightleftarrows COCl_2 + Cl.$

Dans l'un et l'autre cas, il se produit des réactions en chaînes qui expliquent le rendement quantique très élevé. BODENSTEIN et PLAUT ont donné la préférence au processus A, cependant, pour l'interprétation de la cinétique de la réaction, ils sont équivalents.

Un autre processus dans lequel interviennent les molécules actives Cl_3 a été proposé par CATHALA. Il est représenté par les équations :

(0)	$Cl_2 \rightarrow 2Cl$	(3)	$Cl_3 + O_2 \rightarrow ClO_2 + Cl_2$
(1)	$Cl + Cl_2 \rightarrow Cl_3$	(4)	$Cl_3 + CO \rightarrow COCl_2 + Cl$
(2)	$Cl + O_2 \rightarrow ClO_2$		

(1) BERTHOUD et BELLENOT, *J. Ch. phys*, **21**, 161 (1924).

(2) *Loc. cit.*

(3) BODENSTEIN, *Z. phys. Chemie*, **130**, 422 (1927) ; BODENSTEIN et ONODA, *Ibid.*, **131**, 153 (1928).

(4) CHRISTIANSEN, *Habilitation schrift.*

mais conduit à la formule :

$$\frac{d[COCl_2]}{dt} = \frac{k_0 k_1 [CO][Cl_2]^2}{[O_2](k_1 k_3 [Cl_2] + k_3 k_4 [CO] + k_2 k_3 [O_2])},$$

qui ne concorde pas avec celle qui a été trouvée empiriquement.

Quant à la réaction photochimique, les mesures faites dans le Laboratoire de BODENSTEIN, plus complètes que celles de CATHALA, ont mis en évidence le fait remarquable que la formule de la vitesse varie suivant la température de l'expérience. Dans le cas où l'absorption de la lumière est faible, on a :

1. à la température ordinaire :

(II) $$d[COCl_2] : dt = k I_0^{1/2} [CO]^{1/2} [Cl_2]^{3/2},$$

2. vers 260° à 300° :

(III) $$d[COCl_2] : dt = k I_0 [CO][Cl_2]^2,$$

3. vers 400° :

(IV) $$d[COCl_2] : dt = k_1 I_0^{1/2} [CO][Cl_2]^{3/2} - k_2 I_0^{1/2} [COCl_2][Cl_2]^{1/2}.$$

On voit qu'aux températures élevées, les deux réactions photochimique et thermique sont réversibles et suivent des lois très semblables. Il y a donc lieu de penser qu'elles s'effectuent selon le même processus, A ou B. Ces deux mécanismes qui, ici encore, sont équivalents, ne le sont plus tout à fait pour l'interprétation de la réaction à la température ordinaire. Pour rendre compte du fait que la vitesse est alors proportionnelle à $[CO]^{1/2}$, BODENSTEIN a émis tout d'abord l'opinion que les molécules CO exercent une action désactivante sur les molécules Cl_2 excitées par la lumière. Le processus A devient ainsi :

A'
(1) $Cl_2 + h\nu \rightarrow Cl_2'$
(2) $Cl_2' + CO \rightarrow Cl_2 + CO'$
(3) $Cl_2' \rightarrow 2Cl$
(4) $Cl + Cl_2 \rightarrow Cl_3$
(5) $Cl_3 + CO \rightarrow COCl_2 + Cl$
(6) $Cl_3 \rightarrow Cl_2 + Cl$
(7) $2Cl \rightarrow Cl_2$

Pour obtenir la relation II, il faut admettre que $k_5[CO]$ est négligeable par rapport à k_6, ainsi que k_3 relativement à $k_2[CO]$. Toutefois, un examen plus attentif des faits a montré à BODENSTEIN que cette interprétation ne rend pas compte de façon satisfaisante de l'action sensibilisatrice du chlore dans l'oxydation de l'oxyde de carbone et qu'à cet égard, on arriverait peut-être à de meilleurs résultats en faisant intervenir le radical intermédiaire COCl.

D'autre part, l'opinion de Franck (1) suivant laquelle l'absorption d'un quantum lumineux par une molécule Cl_2 et la dissociation de cette dernière sont des phénomènes, non pas successifs, mais simultanés, a conduit Bodenstein a penser que les molécules CO n'agissent pas sur les molécules Cl'_2 excitées, comme il l'avait tout d'abord supposé, mais qu'elles accélèrent le retour du chlore atomique à l'état de molécules Cl_2. Selon une idée émise par Herzfeld (2), l'union de deux atomes de chlore ne peut s'effectuer dans leur simple rencontre, mais seulement dans un choc simultané avec une autre molécule qui emporte une partie de l'énergie libérée dans la formation des molécules Cl_2. Dans ce phénomène, les molécules CO auraient une activité incomparablement plus grande que les autres molécules contenues dans le mélange gazeux (Cl, COCl et CO_2), à l'exception toutefois de celles d'oxygène qui exercent sur la formation du phosgène une forte influence retardatrice.

Bodenstein a relevé lui-même ce qu'il y a d'inattendu dans cette activité de l'oxyde de carbone. D'autre part, les chocs triples qu'il suppose doivent être extraordinairement rares, puisque la concentration du chlore atomique est très faible. Ces difficultés se résolvent d'elles mêmes, si on admet qu'à basse température, le chlore atomique ne disparaît pas en donnant des molécules Cl_2 mais qu'il s'unit à l'oxyde de carbone en formant du phosgène. Les rencontres simultanées de deux atomes Cl avec une molécule CO étant très peu probables, cette réaction doit se faire en deux phases avec formation des molécules intermédiaires COCl. La plupart de ces dernières ne se combinent pas à un second atome Cl libre, mais réagissent avec une molécule Cl. On aurait donc le processus suivant, dont il est facile de déduire la formule II :

$$B' \quad \begin{cases} (1)\ Cl_2 + h\nu \rightarrow 2Cl & (3)\ COCl + Cl_2 \rightarrow COCl_2 + Cl \\ (2)\ Cl + CO \rightarrow COCl & (4)\ COCl + Cl \rightarrow COCl_2. \end{cases}$$

Or, s'il y a lieu d'admettre l'intervention des molécules COCl et non du chlorozone, à basse température, il est naturel, si rien ne s'y oppose, de faire la même supposition pour la réaction à température élevée. La seule différence dans le processus, nécessaire pour expliquer que la vitesse est proportionnelle à $[CO]^{1/2}$ dans le premier cas et à $[CO]$ dans le second, se rapporte très probablement au mode de disparition du chlore atomique. A basse tempéra-

(1) Franck, *Trans. Faraday Soc.*, 21, mars (1926) ; *Z. phys. Chemie*, **120**, 144 (1926).
(2) Herzfeld, *Z. Physik*, 8, 132 (1922).

ture la réaction $2\,Cl \rightarrow Cl_2$ est négligeable relativement à $COCl + Cl \rightarrow COCl_2$, tandis que dans le voisinage de 400°, c'est l'inverse qui a lieu.

On ne peut donc pas se fonder sur la cinétique de la synthèse du phosgène pour affirmer l'existence des molécules Cl_3.

Une discussion des résultats expérimentaux concernant la photosynthèse de l'acide chlorhydrique et des explications qui en ont été tentées conduirait à une conclusion semblable. Le mécanisme de cette réaction n'a pas encore été élucidé. Les deux solutions, sensiblement différentes l'une de l'autre que CATHALA ([1],[2]) a proposées, ne constituent que des tentatives intéressantes et il est fort douteux que celle à laquelle il s'est maintenant arrêtée soit définitive. Je remarquerai simplement que le rôle qu'il attribue à la vapeur d'eau, en l'absence de laquelle la réaction est pratiquement paralysée, est difficilement admissible.

Bromozone. Parmi les réactions dont CATHALA ([3]) a tenté une interprétation basée sur l'existence du bromozone, nous n'en retiendrons que deux, la synthèse de l'acide bromhyrique et la bromuration des composés éthyléniques. La première ne nous arrêtera pas longtemps.

Pour expliquer leurs résultats expérimentaux concernant cette réaction, BODENSTEIN et LUTKEMEYER ([4]) ont proposé le processus suivant qui conduit bien à la formule, assez complexe, qui a été trouvée empiriquement :

(1) $Br_2 + h\nu \rightarrow 2Br$

(2) $Br + H_2 \rightarrow BrH + H$

(3) $H + HBr \rightarrow H_2 + Br$

(4) $H + Br_2 \rightarrow BrH + Br$

(5) $2Br \rightarrow Br_2$

Une objection a été formulée par ALLMAND ([5]) qui a fait observer que la réaction (2) est endothermique ($q = 15.000$ cal.) et ne peut être que lente. Peut-être l'objection n'est-elle pas absolue, car les expériences de BODENSTEIN et LUTKEMEYER se rapportent à une température de 200° et le rendement quantique n'était pas très élevé. Quoiqu'il en soit, un autre processus, représenté par les équations suivantes a été proposé par Cathala.

(1) $Br_2 + h\nu \rightarrow 2Br$

(2) $Br + Br_2 \rightarrow Br_3$

(3) $Br_3 + H_2 \rightarrow 2BrH + Br$

(4) $2Br \rightarrow Br_2$

([1]) *Loc. cit.*

([2]) CATHALA, *C. R.*, **181**, 53 (1925) ; *J. Ch. phys.*, **23**, 78 (1926).

([3]) CATHALA, *J. Ch. Phys.*, **24**, 663 (1927) et **25**. 183 (1925).

([4]) BODENSTEIN et LUTKEMEYER, *Z. phys. Chemie.* **114**, 208 (1924).

([5]) ALLMAND, *Trans. Faraday. Soc.*, mars, 1926 ; *Z. phys. Chemie*, **120**, 222 (1926).

La formule de la vitesse de réaction qui s'en déduit, bien que très différente de celle de Bodenstein, permettrait cependant, d'après Cathala, de représenter les résultats expérimentaux aussi bien que cette dernière. Toutefois il ne donne aucun chiffre à l'appui de cette affirmation et reconnait lui-même que de nouvelles mesures seraient nécessaires pour prouver son schéma.

Mais ce schéma, Cathala [1] pense l'appliquer avec un succès concluant à la bromuration photochimique de l'acide cinnamique ou du stilbène. Les recherches que j'ai faites avec M. Béraneck [2], ont montré que la vitesse de cette bromuration est presque indépendante de la concentration de l'accepteur et exprimée approximativement, quand l'absorption de la lumière est faible, par la relation :

$$d(ABr_2) : dt = kI_0^{1/2}[Br_2]^{3/2}.$$

Pour expliquer ces résultats nous avons admis le processus suivant (A représente la molécule de l'accepteur) :

(1) $Br_2 + h\nu \rightarrow 2Br$ (3) $ABr + Br_2 \rightarrow ABr_2 + Br$
(2) $A + Br \rightarrow ABr$ (4) $2ABr \rightarrow X$ ($X = A + ABr_2$ ou $2A + Br_2$ ou A_2Br_2).

Cathala qui n'admet pas cette manière de voir, pour une raison à laquelle nous reviendrons, a proposé un autre mécanisme représenté par les équations suivantes :

(1) $Br_2 + h\nu \rightarrow 2Br$ (3) $Br_3 + A \rightarrow ABr_2 + Br$
(2) $Br + Br_2 \rightleftarrows Br_3$ (4) $2Br \rightleftarrows Br_2$.

C'est également à cette solution que Ghosh et Purkayastha [3] ont été conduits par leurs recherches sur la cinétique de la bromuration de l'acide cinnamique. D'après leurs mesures, la vitesse de la réaction croît sensiblement avec la concentration de l'accepteur et c'est bien ce que laisse prévoir le second processus dont se déduit la formule :

$$\frac{d(ABr_2)}{dt} = kI_0^{1/2}[Br_2]^{3/2}\frac{[A]}{k[A] + k_2'}$$

où k_2', correspond à la vitesse de la dissociation $Br_3 \rightarrow Br_2 + Br$.

Dans nos mesures, nous avons aussi observé un accroissement de la vitesse avec la concentration de l'accepteur, mais il était notablement plus faible que dans celles de Ghosh et Purkayastha

[1] Cathala, *J. Ch. Phys.*, **24**, 663 (1927) et **25**, 183 (1925).
[2] Berthoud et Beraneck, *J. Ch. phys.*, **24**, 213 (1927).
[3] Ghosh et Purkayastha, *J. Ind. Chem. Soc.*, **2**, 261 (1926) ; **4**, 409 (1927).

Tandis que dans ces dernières, la vitesse augmentait de 50 % quand la concentration de l'acide cinnamique passait de 0,01 à 0, 06, nous n'avons constaté qu'un accroissement de 20 % pour une variation de la concentration de 0,005 à 0,05.

Je ne pense pas que ces variations constituent un élément suffisant pour fixer le choix du processus. Il ne faut pas oublier que la formule précédente de GHOSH et PURKAYASTHA, pas plus que la notre, n'est une expression exacte des faits expérimentaux. La vitesse de la réaction croît, par exemple, sensiblement plus rapidement que l'intensité lumineuse. Quand celle-ci varie dans le rapport de 1 à 4, la vitesse devient 2,2 à 2,5 fois plus grande. Aucun des deux processus envisagés ne rend compte de ce fait qu'il faut attribuer sans doute à ce que, à côté des réactions principales dont ils se composent, il en intervient d'autres qui n'ont qu'un rôle secondaire. Si elles sont la cause que la vitesse ne croît pas exactement dans le même rapport que $I_0^{1/2}$, on peut aussi leur imputer la faible influence de la concentration de l'accepteur sur la vitesse.

D'autre part, depuis la publication de nos recherches avec J. Béraneck des faits nouveaux sont venus confirmer notre manière de voir.

Les mesures faites avec M. NICOLET [1] sur la photobromuration réversible du nitrile α-phénylcinnamique ont montré que sa vitesse (abstraction faite de la réaction inverse), varie suivant les mêmes lois que pour l'acide cinnamique. Quand à la réaction inverse, à l'égard de laquelle le brome agit comme sensibilisateur, sa vitesse est exprimée, lorsque le nitrile est en excès suffisant, par la relation :

$$-\frac{d[ABr_2]}{dt} = k\,\frac{I_0^{1/2}[Br_2]^{1/2}[ABr_2]}{[A]}.$$

Ce résultat, au premier abord très surprenant, s'explique aisément si on admet pour l'addition du brome, le processus que nous avons proposé. Il suffit, en effet, pour rendre compte de la formule précédente, de supposer que la réaction 3 est réversible et que la première phase de la décomposition du dibromure est la réaction :

$$ABr_2 + Br \rightarrow ABr + Br_2$$

immédiatement suivie de la dissociation spontanée du radical ABr.

Je ne vois pas comment, avec le processus de CATHALA et de GHOSH,

[1] BERTHOUD et NICOLET, *J. Ch. phys.*, **25**, 40 (1928).

on pourrait expliquer cette photolyse du dibromure et notamment le fait que sa vitesse varie en raison inverse de la concentration du nitrile non bromé.

Enfin, l'hypothèse d'un composé intermédiaire monobromé ABr, contenant un atome de carbone trivalent, fournit une explication facile de l'action sensibilisatrice du brome (ou de l'iode), dans la transformation des isomères géométriques *cis* et *trans* [1]. Elle permet de rendre compte d'une manière très satisfaisante des résultats trouvés par EGGERT et ses élèves [2] relativement à la transformation, accompagnée de bromuration, de l'acide maléique en acide fumarique, sous l'action de la lumière, ainsi que des mesures encore inédites faites par M. URECH sur la vitesse de la transposition de l'acide allocinnamique en acide cinnamique, en présence de l'iode.

L'hypothèse de CATHALA ne me semble pas fournir une explication de ces phénomènes d'isomérisation. Celle que CATHALA a tentée sans d'ailleurs donner aucun calcul, et dans laquelle il envisage la formation intermédiaire d'un « bromozonide » instable ABr_3 ne conduit pas, notamment en ce qui concerne l'influence de la concentration de l'halogène sensibilisateur, aux formules trouvées expérimentalement.

Le seul argument précis opposé par CATHALA à notre interprétation du phénomène de la bromuration est que nous n'avons pas réussi à mettre en évidence le composé X qui devrait se former par l'action de deux molécules ABr.

A ce sujet, il est à noter ainsi que nous l'avons indiqué dès le début, qu'on peut faire plusieurs hypothèses sur la nature de ce corps. Celle qui, au premier abord, paraît la plus plausible est que les deux radicaux ABr, contenant chacun un atome de carbone trivalent, s'unissent simplement en donnant le polymère A_2Br_2. Mais ce n'est pas la seule possibilité. On peut concevoir, par exemple, une réaction entre deux molécules ABr avec formation de ABr_2 + A [3]. Il n'y aurait, dans ce cas, aucun produit secon-

[1] BERTHOUD. *La sensibilisation photochimique*, Rapport du IIIe Conseil de Chimie Solvay, Bruxelles, 1928.

[2] EGGERT et WACHHOLTZ. *Z. phys. Chemie*, **125**, 1 (1927).

[3] Remarquons à ce sujet que Bachmann et Clarke (*a*) dans leur étude sur le mécanisme de la réaction de Würtz, ont été conduits à admettre des réactions telles que :

$$2C_7H_{15} \rightarrow C_7H_{14} + C_7H_{16},$$

tout-à-fait comparables à :

$$2ABr \rightarrow A + ABr_2.$$

(*a*) BACHMANN et CLARKE, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 2089 (1927).

daire. Par conséquent la constatation d'un composé tel que A_2Br_2 constituerait un puissant argument à l'appui de notre théorie mais l'absence démontrée d'un tel produit ne suffirait pas à elle seule pour la faire rejeter.

D'ailleurs des expériences récentes ont apporté la preuve de la formation d'un produit secondaire, moins riche en brome que le dibromure.

Une solution d'acide cinnamique et de brome, avec un excès de ce dernier, a été exposée à la lumière. S'il y a formation d'un composé contenant moins de brome que le dibromure, la quantité de cet élément qui a disparu quand la réaction est terminée, doit naturellement être inférieure à une molécule Br_2 pour une molécule d'acide cinnamique. Les mesures faites avec une forte intensité lumineuse et une faible concentration de brome ont confirmé cette prévision. Dans tous les essais, la quantité de brome consommée s'est trouvée inférieure à la valeur à prévoir s'il ne se forme que du dibromure et la différence, conformément à la théorie, croît avec l'intensité lumineuse. Toutefois elle est plus faible qu'on ne pourrait s'y attendre étant donné que le rendement quantique, relativement au dibromure, ne pouvait être très élevé dans les conditions de l'expérience. Ainsi, par exemple, avec une lampe de 1500 bougies à 13 centimètres de distance de la cuve à réaction et une concentration initiale du brome égale à 0,01-n. la concentration de l'halogène a baissé de 0,00492 au lieu de 0,00530, qui avait été calculée.

D'autres essais plus directs ont montré qu'il se forme un produit secondaire, moins soluble que le dibromure, mais que pour des raisons qui seront exposées ailleurs, nous n'avons pu isoler.

Ces expériences nous ont amené à la conclusion qu'il y a effectivement formation d'un produit secondaire tel que A_2Br_2 formé par l'union de deux radicaux ABr, mais que ceux-ci réagissent aussi entre eux, en produisant $A + ABr_2$ selon l'équation donnée plus haut, ou peut-être aussi $2A + Br_2$.

S'il en est ainsi, il est à prévoir que le composé A_2Br_2 doit se former, dans une action prolongée de la lumière, en plus grande quantité dans la bromuration du nitrile α-phénylcinnamique que dans celle de l'acide cinnamique. Cette dernière réaction étant irréversible, une molécule ABr_2 une fois constituée, n'a plus aucune chance de prendre part à la formation d'un complexe A_2Br_2. La seconde étant au contraire réversible, chaque molécule du dibromure finit, sous l'action prolongée de la lumière, par se décomposer et par redonner le radical ABr, capable de se combiner avec un

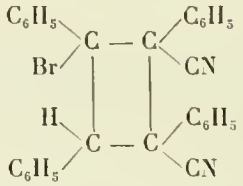
autre en formant le composé A_2Br_2. Et ainsi, s'il n'intervient aucun autre phénomène que ceux qui ont été envisagés jusqu'ici, on devrait obtenir comme produit final le seul composé $A_2\ Br_2$.

Ces prévisions ne se sont trouvées que partiellement confirmées ; le phénomène est en réalité moins simple que nous ne le pensions.

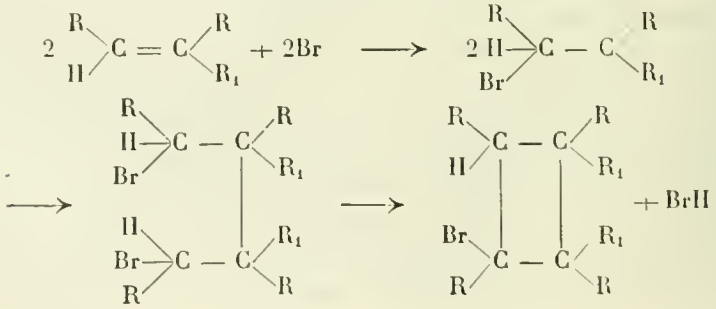
Si on expose au soleil une solution contenant une molécule de brome pour deux de nitrile (solvant CCl_4), il y a formation rapide de dibromure et il s'établit un état stationnaire :

$$A + Br_2 \rightleftarrows ABr_2.$$

Mais si on continue l'insolation, le brome et le dibromure disparaissent lentement et à peu près totalement, tandis qu'il se forme un précipité blanc ainsi que de l'acide bromhydrique. L'étude de ce précipité a montré qu'il est constitué par deux corps différents, l'un qui est soluble à chaud dans le benzène, l'autre pour lequel nous n'avons trouvé aucun dissolvant. Aucun cependant ne représente le produit dibromé A_2Br_2, attendu. Les résultats de l'analyse et la détermination du poids moléculaire conduisent à leur attribuer la même formule $C_{30}H_{21}N_2Br$. Il est donc très probable qu'il s'agit de composés tels que :



La formation de ces corps se conçoit aisément et implique celle du dérivé A_2Br_2. Ce dérivé, simplement, est moins stable que nous ne l'avons supposé et ne représente pas le produit final. Il se décompose en perdant de l'acide bromhydrique. Ces réactions peuvent être représentées par les formules suivantes ou les groupes C_6H_5 et CN sont représentés respectivement par R et R_1.



L'ensemble de tous les faits que je viens de résumer me paraît mettre hors de doute la formation du produit intermédiaire ABr. Ils n'excluent pas absolument l'existence des molécules Br_3 qui pourraient jouer un rôle dans la bromuration, à côté des molécules ABr. Toutefois une telle hypothèse me paraît superflue. Il n'y a aucun avantage à supposer deux processus simultanés, alors qu'un seul suffit pour rendre compte des faits observés.

DISCUSSION

M. Bodenstein. — Ich stimme mit Herrn Berthoud vollkommen überein. Wir haben sogar jetzt einen bestimmten Grund die Annahme von Cl_3 für die Bildung von CO Cl_2 zu verlassen : um zu dem $[CO]^{1/2}$ zu gelangen mussten wir annehmen, dass die durch Licht aktivierten Cl_2 Molekeln sich teilen in solche die ihre Energie an CO abgeben und solche die in 2Cl zerfallen. Diese Annahme wierdespricht unseren heutigen Kenntnissen über die Spektra. Die Annahme von COCl führt zu $[CO]^{1/2}$ ohne Schwierigkeiten. $H_2 + Br_2 = 2HBr$ Der Einwand von Catala, dass die Reaktion $Br + H_2 = HBr + H$ endotherm ist, hat gar keine Berechtigung. Im Gegenteil, Herzfeld, der zuerst diese Deutung der genannten Reaktion gegeben hat, konnte die richtige Geschwindigkeit der Reaktion berechnen mit der Annahme, dass jedes Bromatom mit H_2 reagiert, dessen Energie mittlere von dem Betrag der negativen Reaktionswärme von $Br + H_2 = HBr + H$ übertrifft.

ACTIVATION ET DÉSACTIVATION PAR INDUCTION MOLÉCULAIRE

PAR MM.

Francis PERRIN et Jean PERRIN (Paris)

RÉSUMÉ. — Les transformations quantiques (activation ou désactivation) d'une molécule ou d'un atome peuvent se produire, soit par rayonnement (absorption ou émission), soit par interaction avec un autre système matériel, molécule, atome ou électron (induction se produisant à des distances très supérieures au diamètre de choc cinétique), soit enfin par conversion interne. Les transformations de la deuxième catégorie satisfont à une condition de réciprocité (KLEIN et ROSSLAND) d'après laquelle, dans l'équilibre thermique, les mécanismes inverses d'activation et de désactivation doivent avoir des probabilités égales, ce qui permet de conclure, de l'observation d'un certain mécanisme de transformation, à l'existence du mécanisme inverse.

L'étude des fluorescences prouve qu'une molécule activée, tout à fait insensible à la présence immédiate de molécules du solvant, peut être désactivée, avec production d'énergie cinétique, par la présence dans son voisinage d'une molécule ordinaire de même espèce, ou, plus généralement, d'une molécule synchrone (même énergie d'activation, bandes d'absorption voisines). *Cette désactivation induite par résonance est sans doute intimement liée à un mécanisme de transfert d'activation par induction entre molécules synchrones*, transfert mis d'ailleurs en évidence de façon particulièrement certaine dans les solutions très visqueuses, par la diminution de polarisation de la lumière de fluorescence quand la concentration augmente.

D'après la condition de réciprocité, la probabilité du phénomène inverse de la désactivation induite, c'est-à-dire de l'activation par choc, doit dépendre considérablement de la nature de la molécule heurtante (pour une énergie cinétique donnée) : *L'activation par*

choc entre molécules, ou atomes doit être fortement sélective et résulter d'un phénomène de résonance.

De même l'existence expérimentale de l'activation par choc électronique, prouve la possibilité de désactivation par un électron lent venant passer au voisinage d'une molécule activée (KLEIN et ROSSLAND). Ce phénomène n'a pas été observé directement, mais l'inhibition des fluorescences par un grand nombre de substances *incolores* (iodures, phénols...), très facile à observer directement, résulte d'un phénomène peu différent : *la désactivation par projection d'un électron peu lié (ionisation).*

Les phénomènes d'activation par choc, de désactivation induite, et de transfert d'activation, peuvent être commodément désignés par les noms de *chocs ou induction, de première, de deuxième et de troisième espèce.*

Enfin une nouvelle application de la condition de réciprocité permet de répondre à la question longtemps débattue sur les parts relatives du rayonnement isotherme et des chocs dans l'activation thermique d'un type de molécules dans des conditions données : *La proportion des activations par rayonnement est égale au rendement de fluorescence, mesurable, de la substance considérée dans les conditions où elle se trouve.*

---

1. Molécules stables. — Chocs élastiques. — Rappelons que chaque espèce chimique est vraisemblablement constituée par des « molécules » identiques en ce qui regarde leur masse et leur structure, et aussi en ce qui regarde leur énergie interne lorsque du moins elles sont « isolées » c'est-à-dire ne subissent pratiquement aucune action émanant des autres molécules.

Fig. 1.

Si deux de ces molécules se heurtent, elles rebondissent en général *élastiquement*, avec conservation de l'énergie cinétique, comme on peut l'exprimer par le schéma de la figure 1 : Cette conception est à la base de la Théorie cinétique des gaz, dont nous connaissons les succès, et a permis de déterminer (spécialement grâce aux mesures de viscosité) *le diamètre de choc*, ou distance moyenne des centres des deux molécules au moment de leur plus grand rapprochement. Ce diamètre de choc est de

l'ordre de quelques angströms (par exemple 3.10^{-8} cm. pour l'oxygène, 12.10^{-8} pour la fluorescéine dissoute, etc.).

2. Réactions chimiques. — Molécules activées. — L'observation des réactions chimiques montre que pourtant des molécules peuvent brusquement, apparaître ou disparaître, ce qui veut dire que certaines molécules A une fois rassemblées, peuvent se transformer en un rassemblement de molécules A'. Cela brusquement, c'est-à-dire sans variation continue saisissable où la matière ne serait plus dans l'état A et ne serait pas encore dans l'état A'.

La probabilité de cette transformation est proportionnelle à la concentration des rassemblements transformables, ce qui donne la vitesse de réaction en fonction des concentrations et par suite la loi de l'équilibre isotherme (exigeant l'égalité des vitesses des deux réactions inverses) entre les espèces A et les espèces A'. Cette dernière loi s'obtient également par des considérations thermodynamiques qui donnent du même coup la loi du déplacement de l'équilibre par changement de la température.

Cherchant à expliquer le fait qu'une vitesse de réaction est, en général, fortement accrue par une faible élévation de température, Arrhénius a été conduit à imaginer que la réaction se produit, non pas entre molécules ordinaires A, mais entre molécules « activées » a, présentes en proportion infinitésimale, mais possédant un excès important d'énergie interne par rapport aux molécules normales.

Cette hypothèse s'est montrée particulièrement féconde. Elle a d'abord permis à Arrhénius lui-même, d'obtenir par un raisonnement thermodynamique la forme (aussitôt vérifiée) de l'accélération thermique. Puis elle s'est définitivement imposée avec la théorie quantique de l'absorption et de l'émission de la lumière : rayonnement isotherme (Planck, Einstein), séries spectrales (Bohr), fluorescence et radiochimie (Jean Perrin).

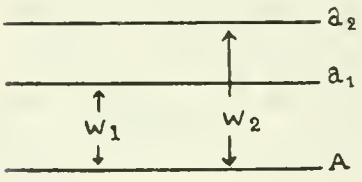


Fig. 2.

Pour toute espèce chimique on doit considérer, outre un état moléculaire stable caractéristique A, une série d'états moléculaires activés a_1 a_2 ... instables, une molécule activée pouvant spontanément, et en tout cas sans aucun apport d'énergie, passer à un état d'énergie interne moindre pour finalement revenir à l'état stable A. Cette instabilité rend impossible, même à très basse température,

l'isolement de l'espèce chimique particulière constituée par n'importe quelle sorte déterminée de molécules activées.

Il est d'ailleurs possible qu'un même état activé appartienne à deux espèces chimiques isomères différentes, notamment à deux tautomères.

Des molécules activées ne peuvent exister en régime stationnaire que mélangées à des molécules ordinaires ; et à chaque instant certaines de celles-ci doivent devenir activées de façon à compenser statistiquement les désactivations qui se produisent inévitablement. La natalité en molécules activées doit être égale à leur mortalité.

En particulier dans un système en équilibre thermique à très basse température, au zéro absolu, aucune énergie n'étant disponible, il ne peut exister de cause d'activation et toutes les molécules seront dans leur état stable d'énergie interne minimum. A toute autre température le rayonnement isotherme toujours existant, ou l'agitation thermique, pouvant fournir l'énergie d'activation, une certaine proportion des molécules se trouvera dans les différents états activés.

Pour étudier la nature des transformations, ou *métamorphoses* discontinues, qui font ainsi passer une molécule d'un état à un autre dans la série de ses états possibles d'énergie interne croissante A, a_1, a_2, ... (activations ou désactivations, suivant qu'il y a gain ou perte d'énergie), il nous suffira de considérer un seul état activé, par exemple le premier a_1, ce qui simplifiera l'exposition. Nous appellerons alors énergie d'activation W_1 la différence des énergies internes correspondant à cet état et à l'état normal A.

On remarquera que la notion de molécule activée, introduite avec ARRHÉNIUS par des considérations de Chimie physique, prenait place de façon naturelle dans la Chimie, qui est une Science du discontinu. D'autre part, et indépendamment, sans penser du tout aux réactions chimiques et pour expliquer les faits essentiels de la Spectrocopie, les Physiciens ont introduit plus tard une notion au fond identique relativement aux états stationnaires possibles pour un atome.

3. Représentations graphiques des métamorphoses. — On peut utilement représenter (1) par un schéma (figure 3) l'histoire d'une molécule qui subit des activations et des désactivations successives.

(1) Jean PERRIN, *Faraday Society*, 1921 ; *Conseil Solvay de chimie*, 1924.

L'énergie interne est portée en ordonnée et le temps en abcisse. L'histoire de la molécule est alors représentée par une ligne crénelée

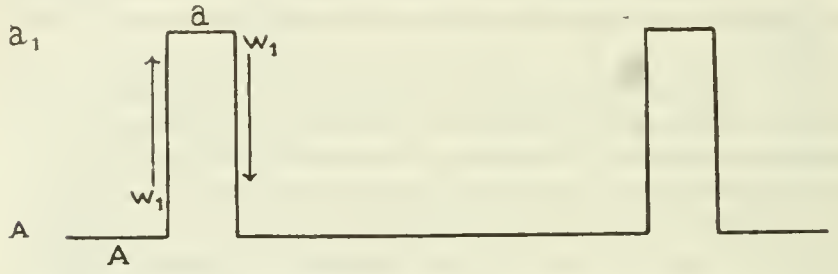


Fig. 3.

faite de segments horizontaux et verticaux ; chaque segment vertical ascendant représente une activation, selon une métamorphose pratiquement instantanée (instantanéité que nous postulons) ; chaque segment vertical descendant représente une désactivation (également instantanée) ; la longueur d'un segment vertical mesure le quantum d'énergie absorbée ou dégagée ; d'autre part chaque segment horizontal figure le temps passé dans un état stationnaire ; la moyenne des segments horizontaux de même niveau représente la *vie moyenne* dans l'état stationnaire correspondant à ce niveau (ou, mieux, la longueur moyenne de segments horizontaux de même sorte représente l'inverse de la probabilité par unité de temps de la métamorphose représentée par le segment vertical qui termine chacun de ces segments). Si plusieurs états activés sont

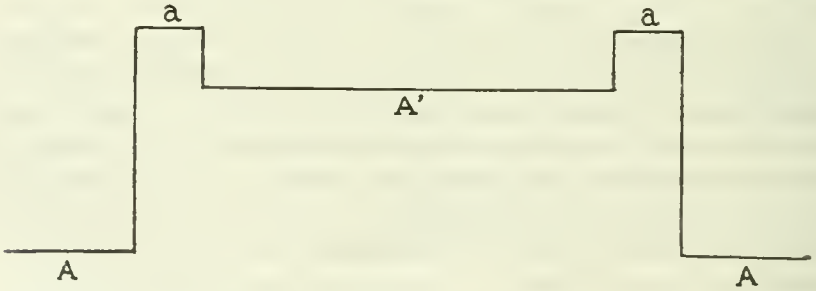


Fig. 4.

possibles chacune des métamorphoses imaginables aura une probabilité définie et la ligne crénelée se compliquera sans changer essentiellement de caractère.

Un cas intéressant est celui où il existe pour la molécule plusieurs

états stables tels que A et A', un état stable étant caractérisé par ceci que toute métamorphose à partir d'un tel état exige une absorption d'énergie. Le passage de A en A', ou le passage inverse, se fera par l'intermédiaire d'un même état activé *a* selon le schéma de la figure 4, qui permet de comprendre la réaction monomoléculaire entre tautomètres, et, comme nous verrons, les phosphorescences.

Nous ne faisons aucune hypothèse « atomistique » sur la nature de l'état activé. Mais il nous est utile de ne pas figurer de même la molécule ordinaire et la molécule activée. Nous rappelant que dans le cas de l'atome d'hydrogène, et selon le modèle primitif de Bohr, on considère tout état activé comme plus volumineux que l'état stable (par suite de l'élargissement de l'orbite électronique), nous conviendrons de représenter tout état activé par un cercle O plus grand que celui ● qui représentera la molécule stable non activée.

4. Chocs activants. — Comment peut se produire l'absorption d'énergie qui constitue l'activation d'une molécule ? Les chimistes ont d'abord supposé que cette activation est produite par des chocs.

Cela revient à supposer qu'un choc entre molécules peut n'être pas élastique, une part au moins de l'énergie cinétique possédée avant le choc se transformant en énergie d'activation selon le processus pour lequel nous proposons le schéma de la figure 5.

Fig 5.

C'est certainement ce qui se produit lors de l'*activation par choc électronique* : un électron venant heurter une molécule ordinaire avec une énergie cinétique W supérieure à l'énergie d'activation W_1, peut rejaillir avec une vitesse diminuée, correspondant à l'énergie cinétique $(W - W_1)$, en laissant la molécule heurtée dans l'état activé. Ce phénomène s'observe dans la décharge électrique à travers les gaz, et plus spécialement dans l'étude des potentiels de résonance (Franck et Hertz).

On considère également comme possible l'activation par le choc d'une molécule ou d'un ion quelconque. Mais ce mécanisme très mal connu, n'a été observé que dans des conditions complexes (luminescence des rayons positifs, ...). Nous comprendrons bientôt que cette activation par choc se produit surtout entre deux molécules *de même sorte*.

5. Chocs désactivants. — On trouvera sans doute vraisemblable que la suite des circonstances qui se produisent dans un choc, et en particulier dans un choc non élastique, puissent être exactement inversés. Il devra donc pouvoir arriver, lorsqu'une molécule activée et une molécule ordinaire s'approchent l'une de l'autre (ou simplement peut-être se trouvent l'une près de l'autre), qu'une désactivation brusque se produise avec apparition d'énergie cinétique, les molécules, maintenant dans l'état stable toutes les deux, se séparent avec des vitesses plus grandes qu'elles n'en avaient en s'approchant l'une de l'autre. Ce sera un *choc non élastique de seconde espèce*, selon l'expression de KLEIN et ROSSLAND, pour lequel nous proposons le schéma :

Fig. 6.

En particulier (inverse du choc électronique non élastique de première espèce) une molécule activée pourra être ramenée à l'état normal par l'approche d'un électron lent qui rejaillira avec une énergie cinétique augmentée, ou simplement par la présence, en son voisinage, d'un électron libre qui rejaillira avec l'énergie cinétique W_1 (cas spécialement prévu et discuté par KLEIN et ROSSLAND).

6. Photons activants. — Nous venons d'admettre que l'activation peut être produite par des chocs, et cette hypothèse ne sera pas abandonnée, mais, alors qu'il avait d'abord paru naturel d'admettre que, du moins dans les conditions ordinaires, l'activation préalable à la réaction chimique n'était pratiquement due qu'à des chocs, il a bien fallu admettre qu'une autre cause pouvait intervenir ; suivant l'hypothèse formulée indépendamment par divers physiciens [1], la radiation où baignent forcément les molécules d'un corps (du fait même que ce corps est à une certaine température) peut activer ces molécules [2]. Et réciproquement, toutes les circonstances de l'activation devant pouvoir se produire

[1] TRAUTZ, Jean PERRIN, J. DUCLAUX, M. LEWIS.

[2] Même cette radiation est la seule cause possible de l'activation, et de la réaction qu'elle permet, si cette réaction est monomoléculaire, avec une vitesse proportionnelle à la concentration (J. PERRIN, *Les Atomes*, 1912). Car ceci impose pour chaque molécule une probabilité de transformation indépendante et de la concentration alors que le nombre des chocs décroît évidemment quand la dilution grandit.

selon un ordre exactement inverse, la désactivation doit pouvoir émettre de la lumière.

Nous pouvons supposer que c'est par ces activations et désactivations que se réalise l'équilibre statistique entre Lumière et Matière à une température donnée.

Reprenant alors le beau raisonnement dans lequel EINSTEIN imaginait [1] au lieu des résonateurs atomiques de PLANCK, des atomes en divers états stationnaires (ce qui était précisément reprendre, sans qu'il paraisse y avoir songé, la vieille hypothèse d'ARRHÉNIUS, qu'il n'y a d'ailleurs pas lieu de limiter aux atomes), on trouve que cet équilibre statistique impose la loi de PLANCK comme loi de répartition de l'énergie lumineuse dans le spectre du corps noir. (En sorte que l'existence d'une radiation isotherme exprime, au fond, la nature discontinue de l'énergie interne de l'assemblage moléculaire). Et l'on trouve de plus, généralisant une proposition formulée par BOHR (1913) que le quantum d'énergie W pris ou abandonné à la lumière lors d'une métamorphose moléculaire est le produit $h\nu$ de la constante de PLANCK par la fréquence de la radiation émise ou absorbée $\left(\text{soit par molécule gramme, et en ergs, } \frac{\nu}{250}\right)$.

Comme la loi de PLANCK est incontestablement vérifiée, nous devons penser qu'en effet l'absorption de la radiation intervient bien comme cause d'activation et par suite intervient dans toutes les réactions chimiques.

Il nous resterait, — et nous nous y efforcerons tout à l'heure, — à trouver en quelles proportions, pour des conditions données, Lumière et Activation moléculaire interviennent ainsi comme origines d'activation, ce qui fixerait l'importance relative de leur rôle dans le mécanisme chimique.

7. **Le renversement des métamorphoses et l'équilibre statistique. thermique.** — Les divers processus d'activation moléculaire peuvent être, comme nous venons de voir, séparés en deux catégories, suivant que les variations corrélatives d'énergie interne se font par l'intermédiaire d'un rayonnement lumineux, ou par l'intéraction avec un autre système matériel (molécule, atome ou électron). Les mécanismes de la première catégorie peuvent seuls intervenir dans le cas de molécules isolées dans le vide (gaz très raréfié) ; ils sont en somme indépendants des concentrations tandis que ceux

[1] *Physik. Z.* (1917).

de la deuxième catégorie en dépendent essentiellement. Le fait de pouvoir ainsi faire intervenir ou supprimer certaines possibilités de transformation quantiques, permet de mettre en évidence une condition remarquable de réciprocité entre les mécanismes d'activation et de désactivation.

En effet, dans un régime stationnaire quelconque, la concentration relative en molécules activées est égale au rapport des probabilités moyennes d'activation d'une molécule ordinaire et de désactivation d'une molécule activée. Toute modification des conditions faisant varier ces probabilités de transformations modifiera donc en général la concentration relative des molécules activées.

Cependant s'il s'agit d'un régime stationnaire d'équilibre thermique, et si l'espèce chimique considérée est diluée (gaz ou solution étendue), la proportion en molécules activées est déterminée indépendamment de toute hypothèse sur la nature des mécanismes de transformation et sur leurs probabilités. Le raisonnement thermodynamique d'Arrhénius, ou les lois de la mécanique statistique, imposent pour cette concentration relative la valeur bien connue :

$$\frac{c_1}{c_0} = be^{-\frac{w_1}{RT}}$$

qui ne dépend que de l'énergie d'activation, et de la température.

Tant que la substance est assez diluée pour que l'énergie intermoléculaire soit négligeable, cette proportion de molécules activées est donc indépendante de la concentration de la substance elle-même, et ne peut pas non plus être modifiée par la présence d'une autre substance diluée (ou d'électrons libres). Pour qu'il en soit ainsi, il est nécessaire que les activations et désactivations dues à la présence des molécules soit en nombres égaux, autrement dit que cette présence augmente alors de la même façon la natalité et la mortalité des molécules actives. *Dans l'équilibre thermique les processus inverses d'activation et de désactivation par interaction avec une molécule, un atome ou un électron doivent avoir exactement la même importance* (Klein *et* Rossland). Et cette compensation doit être rigoureuse, non seulement d'une façon globale, mais aussi pour chaque type précis de mécanisme et pour le mécanisme exactement inverse, car deux tels mécanismes sont vraisemblablement les seuls dont on ne puisse pas faire varier indépendamment les probabilités.

Nous appliquerons bientôt cette conception « fine » de l'équilibre statistique. Il nous sera utile pour cela, et de toute façon il est désirable, d'avoir classé les divers genres possibles d'activation et de désactivation.

8. Métamorphoses ou intervient la radiation. — Considérons d'abord parmi ces métamorphoses celles qui font intervenir la Lumière.

I. — C'est d'abord l'activation directe par absorption d'un quantum $h\nu$. La probabilité semble proportionnelle à l'intensité de la lumière active (ou à la concentration en photons). Elle est indépendante de la concentration des molécules absorbantes (loi de Beer : l'absorption ne dépend pas de la concentration).

II. — C'est, inversement, l'émission de lumière (ou expulsion de photons) par une molécule qui se désactive. Mais nous avons compris grâce à EINSTEIN, qu'il faut distinguer deux processus différents de cette émission lumineuse par désactivation :

La désactivation (qui n'exige pas d'apport d'énergie extérieur) peut être spontanée, selon une certaine probabilité qui définirait même au zéro absolu une certaine durée d'existence (vie moyenne) dans l'état activé. Probabilité qui dépend de la structure interne de la molécule.

III. — Et d'autre part cette désactivation peut être provoquée, catalysée, (mais toujours sans apport d'énergie extérieure) par la présence même de la lumière qui serait capable d'activer, et proportionnellement à son intensité. Cette conception, due à l'intuition d'EINSTEIN a été justifiée par LANGEVIN de la manière suivante : selon l'électromagnétisme classique un vibrateur électromagnétique excité peut aussi bien suivant la phase céder qu'emprunter de l'énergie à de la radiation de même fréquence ; transportée selon le Principe de Correspondance dans la théorie des quanta, cette possibilité s'exprime par l'absorption ou aussi bien par l'émission du quantum. Bref, la lumière active peut, selon la même probabilité, activer une molécule ordinaire ou désactiver une molécule activée. Et de plus, selon une probabilité interne distincte, celle-ci peut se désactiver.

Ajoutons que le mécanisme logique imaginé par EINSTEIN, justifié par ceci qu'il semble nécessaire à l'obtention de la loi de PLANCK, n'a pas reçu encore de vérification directe.

IV. — Enfin un nouveau type de transformation quantique par rayonnement, prévu par SMÉKAL, puis de façon plus précise par

Kramers et Heisenberg (formule de dispersion) et observé par Raman, résulte de la diffusion avec changement de fréquence, ou choc inélastique d'un photon de fréquence quelconque ν contre la molécule. Si cette fréquence ν est supérieure à la fréquence d'activation ν_1, le photon incident pourra activer une molécule ordinaire en perdant une partie de son énergie ; il rejaillira alors avec la fréquence $(\nu - \nu_1)$. Inversement un photon de fréquence ν frappant une molécule activée pourra la désactiver en rejaillissant avec une fréquence $(\nu + \nu_1)$.

9. Fluorescence. — Nous ne pouvons reconnaître dans la radiation isotherme stationnaire qui baigne un corps en équilibre thermique où des molécules s'activent et se désactivent la part de lumière qui vient d'être émise par la désactivation des molécules, non plus que celle absorbée par les activations inverses.

Mais considérons un corps à une température assez basse pour que la lumière, disons jaune, qui pourrait activer la molécule considérée ne soit pratiquement pas représentée dans le spectre de la radiation isotherme à cette température (disons à la température ordinaire). Il est alors facile de montrer que les chocs capables de fournir le même quantum (« chocs jaunes ») ne se produisent non plus pratiquement pas. (Il n'y a pas un choc jaune en quelques millions de siècles par centimètre cube de gaz dans les conditions ordinaires). Cela signifie que l'activation considérée ne se fait pas du tout.

Eclairons alors par de la lumière jaune, et grâce à une source extérieure, le corps étudié dont la température, encore mesurable par un thermomètre, ne devra pas s'élever beaucoup. Nous pourrions aussi le soumettre à un bombardement corpusculaire, disons de rayons cathodiques pouvant céder en abondance des quanta jaunes. De nombreuses activations vont se produire jusqu'à réalisation (presqu'immédiate) d'un régime permanent où se font des désactivations en nombre égal. Si une partie notable de ces désactivations se fait avec émission de lumière nous verrons luire le corps d'une lumière qui ne pourra être attribuée à sa température. Il y aura réémission en tous sens de lumière jaune, identique à la lumière éclairante dans le cas où un seul genre d'état activé se réalise ou se détruit.

C'est tout à fait le caractère de la fluorescence émise par de la vapeur raréfiée de sodium qu'éclaire un faisceau de lumière absorbable (raies D) et qui réémet en tous sens cette lumière, en quantité égale à celle qui a été absorbée, le *rendement de la fluorescence* étant

ici égal à l'unité ; pour ces raréfactions toute désactivation de l'atome de sodium est lumineuse.

Ce qui fait l'essentiel de ces caractères nous paraît subsister dans tous les cas où l'on a jusqu'ici parlé de fluorescence, phénomène qui traduirait donc à notre échelle, une désactivation lumineuse de molécules au sein d'un corps éclairé [1]. Par exemple ces caractères se retrouvent dans le cas où une solution de fluorescéine éclairée par de la lumière bleue, émet en tous sens de la lumière verte. Le quantum bleu absorbé a pu produire un état activé tournant (ou oscillant) qui très rapidement par chocs donne un état quantifié animé d'une rotation moins rapide, lequel se désactive en émettant un quantum $h\nu_1$, forcément plus petit, plus grave, que le quantum $h\nu$ absorbé (c'est la règle de STOKES). Et d'autre part l'apparition de bandes au lieu de raies peut tenir à des effets STARK ou ZEEMANN entre molécules voisines, effets qui donneront toute une gamme possible d'états stationnaires activés correspondant à une série d'énergies différentes pour les désactivations.

Ainsi, selon cette théorie, *la fluorescence correspond aux désactivations* (fig. 3) *qui expulsent de la lumière*. Le *rendement de fluorescence* est le quotient du nombre de ces désactivations par le nombre total des désactivations, les autres émettant de l'énergie cinétique par le processus que nous allons discuter. Même en milieu liquide ce rendement peut approcher de l'unité : par exemple de la fluorescéine très diluée émet sensiblement autant de quanta lumineux qu'elle en a absorbé (WAWILOF) en sorte que l'éclairement n'échauffe pas la solution.

Enfin la *phosphorescence*, dont nous ne rappelons pas les caractères, suffisamment connus, s'explique comme « *fluorescence retardée* » par le mécanisme suivant [2] :

Une partie des molécules activées *a* retombe dans un état stable A' (fig. 4) où elle demeure un temps beaucoup plus long que dans l'état activé *a* (plusieurs secondes par exemple) et d'où elle ne peut être tirée que par absorption d'un quantum d'énergie assez faible, lui, pour être emprunté à l'agitation moléculaire ou à la radiation isotherme correspondant à la température du corps. La molécule remonte alors dans l'état *a*, d'où elle peut revenir à l'état le plus stable avec fluorescence. Si la température est assez basse une proportion notable de molécules se maintient dans l'état A'.

[1] Jean PERRIN, *C. R.*, **177**, 612 (1923).
[2] Jean PERRIN, *Conseil Solvay*, 1924.

Elevant alors la température l'activation $A' \rightarrow a$ est rendue notable, et de nombreuses désactivations $a \rightarrow A$ lumineuses se produisent : c'est la *thermoluminescence*.

10. L'Induction moléculaire. — C'est le phénomène bien anciennement connu [1] de la variation du pouvoir fluorescent d'un corps avec sa concentration qui a conduit le premier [2] à manifester la réalité expérimentale de chocs non élastiques de seconde espèce imaginés *à priori* par KLEIN et ROSSLAND et qui du même coup a fait comprendre certains caractères importants et imprévus de cette interaction moléculaire.

L'ensemble des observations se résume en ce que l'éclat de la fluorescence observé (par exemple selon la figure 7) sur la face antérieure d'une solution d'épaisseur pratiquement infinie décroît continuellement et finit par s'annuler pratiquement à mesure que

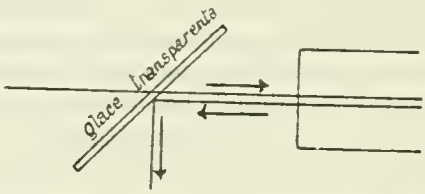


Fig. 7.

la concentration du corps fluorescent croît. Et l'on démontre aisément, compte tenu de toute absorption, que ceci prouve que le pouvoir fluorescent décroît sans cesse et tend vers zéro quand la concentration grandit, ou encore ceci prouve que la probabilité de désactivation lumineuse décroît sans cesse à mesure que la concentration grandit.

En d'autres termes, telle molcéule activée a qui, dans le solvant, et supposée éloignée de toute molécule ordinaire A, se fût désactivée en émettant de la lumière, a d'autant plus de chance de se désactiver sans émission de lumière qu'elle est plus proche d'une telle molécule A. Et, comme l'énergie de désactivation doit être expulsée, il faut sans doute que de l'énergie cinétique se trouve

[1] Appelé assez improprement « optimum de fluorescence » parce que dans une cuve d'épaisseur donnée, l'éclat de fluorescence passe par un maximum pour une certaine concentration.

[2] Jean PERRIN, *loc. cit.*

brusquement communiquée aux deux molécules : c'est le choc non élastique de seconde espèce (fig. 6).

A vrai dire *ce n'est pas un choc.* La mesure des concentrations pour laquelle ne se produit pratiquement plus de désactivation lumineuse montre, après discussion, que la désactivation se produit à des distances telles que les contours des sphères de choc se trouvent à des distances relativement grandes (plusieurs angströms).

Enfin pour que la désactivation ne soit pas lumineuse il faut qu'en effet les deux molécules puissent s'écarter violemment [1]. Telle solution d'esculine dans la glycérine, assez concentrée pour être obscure à la température ordinaire, est brillamment fluorescente dans l'air liquide, parce que la solution est devenue un verre. Plus nettement encore le phénanthrène liquide en équilibre à la température de fusion avec du phénanthrène cristallisé est obscure tandis que les cristaux sont fortement fluorescents et ces mêmes cristaux pas très durs à cette température, sont bien plus lumineux encore dans l'air liquide où ils sont devenus très durs.

Voici l'essai d'explication qui nous a paru le meilleur : quand un circuit où de l'électricité oscille sans rayonnement notable est au voisinage d'un circuit synchrone, un courant induit s'établit par résonance en ce dernier et les deux courants se repoussent avec absorption d'énergie. Traduit en langage quantique, ce fait d'électromagnétisme « classique » (c'est-à-dire de première approximation) signifie que l'énergie, qui ne peut pas rester en partie seulement sous forme d'activation, se transforme parfois brusquement et entièrement en énergie cinétique. En d'autres termes l'interaction moléculaire improprement nommée choc non élastique de seconde espèce est véritablement une induction électromagnétique intermoléculaire. C'est pourquoi nous avons proposé précisément d'appeler cette interaction « Induction moléculaire ».

11. Induction moléculaire par résonance. — Cette induction moléculaire, telle que nous venons de la révéler, se fait entre circuits « synchrones », c'est-à-dire entre molécules (molécule ordinaire et molécule activée) toutes deux sensibles à la même fréquence. Nous n'avons par exemple aucune indication de désactivation par interaction entre une molécule de fluorescenine activée et une molécule de solvant (puisqu'à grande dilution où le solvant aurait son action maximum toute molécule de fluorescéine se désactive avec émission

[1] J. PERRIN, *Compte rendu*, **177**, 649 (1923).

lumineuse sans échauffement du milieu, donc sans choc non élastique de seconde espèce.)

Or deux circuits peuvent être synchrones et n'être pas identiques. Ici nous devons dire qu'une molécule est synchrone à une autre quand elle absorbe la même lumière. Nous prévoyons ainsi qu'une molécule *a* pourra être désactivée sans émission de lumière, c'est-à-dire avec transformation de son énergie en énergie cinétique, par approche ou voisinage d'une molécule B peut-être chimiquement très différente, mais pouvant prendre une énergie d'activation égale ou voisine par absorption d'une lumière voisine de celle qui peut activer la molécule A. Bref, une induction moléculaire par résonance se produira entre espèces chimiques possédant des bandes d'absorptions voisines.

C'est bien ce que l'expérience vérifie [1], comme on peut voir en faisant des mesures de pouvoir fluorescent sur des mélanges, et bien entendu en *tenant compte des absorptions*. Par exemple le « bleu de méthylène « dont la bande d'absorption coïncide précisément avec la bande d'émission par fluorescence du « bleu fluorescent « est pour ce bleu fluorescent un désactivant plus actif que le bleu fluorescent lui-même . De même l'éosine abaisse la fluorescence de l'uranine plus que ne fait l'uranine elle-même (on observe au travers d'un écran opaque pour la fluorescence de l'éosine). De même encore l'addition de traces de permanganate abaisse le pouvoir fluorescent de la « rhodamine B ». Les exemples analogues abondent.

La résonance qui permet la désactivation est au reste assez lâche : pour un intervalle d'une quinte la résonance joue encore un peu (quinine et bleu fluorescent).

12. Influence de la distance et de la fréquence sur l'induction moléculaire. — Dans le cas de molécules de même sorte un raisonnement approché conduit à la conclusion, expérimentalement vérifiée, que le pouvoir fluorescent décroît exponentiellement en fonction de la concentration selon l'équation [2].

$$F = F_0 e^{-kc}.$$

Raisonnement et expériences qui restent à étendre, non sans

[1] Jean Perrin, *C. R.* **184**, 1097 (1927).
[2] Francis Perrin, *C. R.* **178**, 1978 (1924).

modifications, au cas d'induction mutuelle entre molécules différentes approximativement synchrones.

D'autre part l'Induction s'exerce certainement d'autant plus loin que la longueud'onde est plus grande. Enfin, par suite de la double intervention des pouvoirs émissif et absorbant, la probabilité de désactivation induite doit être inversement proportionnelle à la vie moyenne dans l'état activé (Francis PERRIN).

13. Induction forcée. — Un type différent d'induction moléculaire a été mise en évidence, comparable, relativement à l'induction par résonance, à ce qu'est la mise en vibration d'une « table d'harmonie « qu'ébranle n'importe quelle corde sonore, relativement à la mise en vibration d'un résonateur synchrone à cette corde.

L'inhibition de la fluorescence d'une solution peut en effet résulter aussi de l'addition de certaines substances, tout à fait « incolores », n'ayant aucune bande d'absorption voisine de celle de la matière fluorescente. C'est ainsi qu'en ajoutant à une solution alcaline de fluorescéïne des quantités croissantes d'iodure de potassium on voit la fluorescence diminuer jusqu'à devenir pratiquement nulle, sans que la courbe d'absorption de la fluorescéïne soit modifiée, ce qui est un des meilleurs critériums d'absence de modification chimique [1]

Cette propriété d'étouffer la fluorescence des substances les plus diverses est possédée par les iodures, les sulfures, les sulfocyanures, les hydrosulfites,... (tandis que les sulfates, les nitrates... sont sans action) ; les chlorures et bromures, peu ou pas actifs en milieu alcalin, agissent fortement en milieu acide (sur la quinine par exemple). De même certaines classes de composés organiques, tels les phénols, les amines nucléaires,... sont de puissants inhibiteurs de la fluorescence [2].

Tous ces corps agissent par leur présence, *sans modifier chimiquement la substance fluorescente.* Leur caractère commun est d'être facilement oxydables, c'est-à-dire d'abandonner facilement un électron. Lorsqu'une molécule activée a dans son voisinage une molécule d'un tel composé, elle a sans doute une forte probabilité de se désactiver en arrachant l'électron peu lié et en le projetant avec une énergie cinétique égale à l'énergie d'activation diminuée

[1] En même temps la polarisation de la lumière réémise croît considérablement, bien que la viscosité reste presque constante, ce qui indique la diminution de la vie moyenne dans l'état activé (Francis PERRIN, *J. Phys. radium*, **7**, 390 (1926)).

[2] PINNOW, *J. prakt. Chem.*, **174**, 265 (1902) ; M. PRIVAUT, *C. R.* **184**, 1120 (1927).

de l'énergie d'ionisation électronique de la molécule désactivante. On comprend ainsi que toute molécule, atome ou ion possédant un électron suffisamment peu lié puisse, indépendamment de toute résonance, désactiver les molécules les plus diverses.

Un électron peu lié donne en somme lieu aux mêmes phénomènes de désactivation qu'un électron libre de faible vitesse, vis-à-vis des molécules ayant une énergie d'activation supérieure à son énergie d'arrachement. La désactivation par ionisation est probablement un phénomène tout à fait voisin du choc de seconde espèce sur électron libre, prévue par KLEIN et ROSSLAND, mais non observée directement. La principale différence sera l'existence d'un seuil dans la désactivation par ionisation qui ne se produira que pour une énergie d'activation supérieure à l'énergie d'ionisation des molécules désactivantes considérées. C'est ainsi, par exemple, que la nitrobenzine en milieu neutre inhibe fortement les fluorescences correspondant à une fréquence moyenne supérieure à celle de la lumière jaune-verte, tandis qu'elle est tout à fait sans action sur les fluorescences correspondant à des fréquences moyennes inférieures à cette limite, par exemple sur les fluorescences rouges du bleu fluorescent et de la chlorophylle (F. PERRIN).

Le pouvoir désactivant général des composés dont nous venons de parler permet de comprendre leur rôle de catalyseur négatif très puissant dans un grand nombre de réactions photochimiques et de réactions par chaînes. Notamment leur pouvoir *antioxygène* s'explique si les autoxydations sont des réactions par chaîne et non des réactions purement thermiques, car s'il y a équilibre thermique la présence d'un catalyseur ne peut, comme nous l'avons rappelé, modifier les concentrations en molécules actives [1].

Des phénomènes analogues s'observent dans le cas de la résonance des vapeurs métalliques, auxquelles il suffit même d'ajouter un gaz quelconque sous une pression de quelques millimètres pour diminuer beaucoup le rendement lumineux ; mais cette trop grande sensibilité ne permet pas de mettre en évidence de façon aussi frappante que dans les solutions liquides les corps particulièrement puissants comme désactivant.

14. Activation par induction moléculaire. — Si la désactivation d'une molécule peut se faire par induction au voisinage d'une molécule synchrone, avec expulsion d'énergie cinétique, réciproquement

[1] Francis PERRIN *C. R.*, **184**, 1121 (1927).

quand deux molécules synchrones dans l'état stable s'approchent l'une de l'autre avec une vitesse suffisante il doit pouvoir arriver que leur énergie cinétique décroisse brusquement en même temps que l'une des molécules s'active.

Ce sera si on veut un « choc non élastique de première espèce ». Mais cette expression n'est pas toujours la plus suggestive, et n'eût pas averti du caractère essentiel qu'on va dire.

Elle eût conduit par exemple, dans le cas d'une solution étendue de glycérine, à penser qu'une molécule de glycérine, activable par un infrarouge de longueur d'onde 3μ25 (J. Perrin), peut s'activer par tout choc capable de céder ce quantum, et par suite s'activera presque toujours par un choc contre une molécule d'eau, puisque dans la solution étendue les molécules d'eau sont beaucoup plus nombreuses que celles de glycérine. A température constante, dans une solution non éclairée, la natalité en molécules activées de glycérine serait donc pratiquement indépendante de la concentration (faible) en glycérine. D'autre part la vie moyenne dans l'état activé, grâce à l'induction moléculaire de résonance serait extrêmement sensible aux variations de cette concentration (d'autant que, pour l'infrarouge, l'induction de résonance doit se produire à de grande distance atteignant peut-être le centième de micron). La proportion en molécules activées de glycérine, qui est le produit de la natalité par la vie moyenne pour une masse donnée de glycérine serait donc d'autant plus faible que la concentration serait plus grande, et la loi d'action de masse serait grossièrement inexacte pour toute réaction faisant intervenir la glycérine activée.

Or cette loi se vérifie très bien, et il faut donc admettre que la natalité croît précisément, quand la concentration grandit dans le rapport où décrôt la vie moyenne [1]. Ainsi se trouve vérifiée par une conséquence expérimentale la réciprocité fine nécessaire, dans l'équilibre isotherme, en ce qui regarde la désactivation et l'activation induite par résonance. Les mêmes causes qui jouent par induction de résonance quand une molécule stable est proche d'une molécule activée pour la désactiver, et repousser violemment l'une de l'autre les deux molécules, jouent également quand inversement deux molécules ordinaires se précipitent assez violemment l'une vers l'autre. Au contraire cette activation ne se produit pas, ou beaucoup plus rarement, quand une molécule d'eau vient heurter une molécule de glycérine. Nous acquérons ainsi une notion nou-

[1] J. Perrin et Mlle Choucroun, *C. R.*, **184**, 985 (1927)

velle : une énorme sensibilité *sélective* en ce qui regarde l'activation par choc (ou mieux par approche assez rapide) se manifeste entre deux molécules synchrones.

15. Le transfert d'activation. — Nous avons vu que si, au voisinage d'une molécule activée, se trouve une molécule ordinaire de même espèce, il peut y avoir désactivation induite avec production d'énergie cinétique. Mais un autre genre d'interaction peut alors aussi se produire : La molécule activée peut revenir à l'état normal en activant la molécule ordinaire présente, l'énergie d'activation passant par induction d'une molécule à l'autre.

Ce mécanisme de *transfert de l'activation* entre deux molécules de même nature, comprenant une désactivation et une activation simultanées, ne peut en aucun cas modifier le nombre des molécules activées ; il porte en lui-même sa compensation, et ne peut par suite faire varier directement l'intensité totale d'une fluorescence ou la vitesse d'une réaction chimique. On pourrait presque être tenté de dire qu'un tel phénomène n'a pas d'existence réelle. Cependant il peut avoir des conséquences importantes et facilement observables, en ce qui regarde la polarisation d'une lumière émise par fluorescence, car alors intervient l'orientation de la molécule activée, et qu'en général les molécules entre lesquelles se produira le transfert d'activation auront des orientations différentes. Ce transfert se traduira donc par une brusque rotation de l'ellipse d'émission lumineuse, et par suite en moyenne par une diminution de la polarisation de la lumière émise.

Dans le cas d'un gaz la dépolarisation qu'on observe quand la pression augmente ne permet pas d'affirmer l'existence de transfert d'activation. En effet un tel transfert se produira au moment d'un choc entre la molécule activée et une molécule ordinaire, et le changement corrélatif de l'orientation de l'ellipse d'émission ne sera pas distinguable de celui qui serait produit par une simple rotation de la molécule (ou atome) activée, résultant du choc.

Mais il n'en est plus de même dans le cas de certaines solutions fluorescentes très visqueuses. Par exemple si l'on considère une solution de fluorescéïne dans la glycérine, on calcule facilement que toute l'énergie d'activation serait à peine suffisante, par suite du frottement, pour faire tourner la molécule d'un angle notable pendant la durée de la vie moyenne ($0{,}45.\ 10^{-8}$ sec.). Or quand on augmente la concentration en fluorescéïne, la polarisation de la lumière émise décroît considérablement (de 10 % à 1 %) avant que

le pouvoir fluorescent soit sensiblement diminué. La dépolarisation ne peut alors résulter que de l'existence de *transfert d'activation* entre molécules voisines d'orientations diverses, puisqu'aucune énergie n'est disponible pour faire tourner les molécules activées, auxquelles sont liées rigidement les ellipses d'émission.

Le transfert d'excitation constitue, une *troisième catégorie de transformations quantiques par interaction*, nettement distinctes des chocs de première et de deuxième espèce. Tandis que les chocs de première et de deuxième espèce sont inverses, l'un et l'autre, l'inverse *d'un choc de troisième espèce* est encore un choc de troisième espèce.

Le mot choc est d'ailleurs dans ce cas particulièrement peu juste, car les distances de transfert d'activation étant beaucoup plus grandes que les diamètres de chocs élastiques, et aucune variation d'énergie cinétique ne se produisant, les trajectoires des atomes ou des molécules ne seront aucunement déviées, même dans un gaz lors d'un transfert d'activation.

Fig. 8.

Nous proposons de représenter le transfert d'activation (interaction de troisième espèce) par le schéma de la figure 8.

Le mécanisme du transfert d'activation est probablement intimement lié à celui de la désactivation induite par résonance, et l'on aurait pu prévoir l'existence de ce phénomène dès les premières explications par analogie électromagnétique de la transformation en énergie cinétique de l'énergie d'activation. En effet la molécule activée est, comme nous l'avons dit, analogue à un oscillateur électrique excité ; si un oscillateur de même fréquence propre mais non excité se trouve dans son voisinage, une oscillation induite se produira, qui donnera naissance à une force de répulsion d'origine magnétique (répulsion entre courants induits). Cette force de répulsion communiquera aux deux molécules qui portent les oscillateurs une certaine énergie cinétique, prise sur l'énergie primitivement possédée par le premier oscillateur, et nous avons ainsi obtenu une première idée de ce que peut être le mécanisme de la désactivation induite par résonance (Jean PERRIN). Mais pour que la force de répulsion existe entre les oscillateurs il est nécessaire qu'une partie de l'énergie d'excitation ait été d'abord communiquée par induction au deuxième oscillateur, qu'il y ait eu transfert d'énergie d'un oscillateur à l'autre. Et cette analogie, qui sera sans doute précisée par la mécanique ondulatoire, semble bien indiquer que l'existence d'un

mécanisme de transfert d'activation est une condition nécessaire de la désactivation induite. Le caractère de discontinuité des transformations quantiques impose que l'un seulement de ces mécanisme interviennent dans chaque cas particulier, mais leur probabilités sont vraisemblablement dans un rapport déterminé ; il *doit exister une étroite corrélation entre les interactions de deuxième et de troisième espèce* (entre atomes ou molécules), et nous présumons que l'interaction de troisième espèce correspondant au phénomène primaire de l'induction, sera la plus fréquente, et se produira à des distances en moyennes plus grandes.

Rassemblant ce que nous avons dit sur les divers genres d'interactions qui peuvent se produire entre molécules de même espèce (ou simplement synchrones) nous aurons les quatre schémas :

Choc élastique	Induction moléculaire		
	I	II	III
↓O O↑ donne ↑O O↓	↓O ○ donne ↑O O	○ O↑ donne O O↓	○ O donne O ○
Pas de transformation quantique	Activation induite ou choc de 1re espèce	Désactivation induite ou choc de 2e espèce	Transfert d'activation ou choc de 3e espèce

Les chocs entre un électron libre et une molécule donneraient lieu à un tableau analogue, sauf qu'il n'y a plus dans ce cas possibilité de transfert d'activation.

16. Transfert d'activation entre molécules différentes. — Le transfert d'activation peut aussi se produire entre des molécules différentes ayant la même énergie d'activation ; il peut même encore avoir lieu si l'énergie d'activation de la deuxième molécule est inférieure (sans l'être trop cependant) à l'énergie disponible dans la première molécule activée. La différence entre ces énergies se transforme alors en énergie cinétique ; ce phénomène est donc intermédiaire entre un choc de deuxième espèce et un choc de troisième espèce, mais en général sera plutôt à ranger dans cette dernière catégorie (1).

(1) Il est probable pour les mêmes raisons que précédemment, que ce mécanisme ne peut exister indépendamment d'une possibilité de choc complètement de seconde espèce, c'est-à-dire de choc transformant toute l'énergie disponible en énergie cinétique.

A ce mécanisme d'activation par induction entre molécules ou atomes différents, correspondent les *fluorescences sensibilisées* de J. Franck et G. Cario [1], et probablement un grand nombre de *sensibilisations photochimiques*. Et c'est encore sans doute un mécanisme de ce genre qui doit permettre les *réactions par chaînes*, la formation de chaînes dans une réaction exothermique étant due à l'activation induite de molécules des corps en réaction, par les molécules qui viennent de réagir et se trouvent encore dans un état activé (J. A. Christiansen et H. A. Kramers).

17. **Conversion interne de l'activation.** — Il est probable que la plupart des mécanismes de désactivation par interaction entre deux molécules, peuvent se produire aussi entre deux parties de la molécule activée elle-même ; il y aura alors désactivation par *conversion interne* de l'énergie d'activation en énergie d'oscillation ou d'ionisation. C'est ainsi qu'on pourra comprendre que beaucoup de matières colorantes soient peu ou pas fluorescentes dans toutes les conditions. Par exemple la grande différence de rendement de fluorescence entre la fluorescéïne et l'erythrosine (tétraiodofluorescéïne) tient à la présence dans les molécules de cette dernière substance d'ions iode qui désactivent la molécule par autoionisation dès qu'elle vient d'être activée.

Nous avons ici un mécanisme tout à fait analogue aux mécanismes de conversion interne, par autoinisation, des rayons X (Pierre Auger) ou des rayons γ (G. Ellis, L. Meitner).

Le transfert d'activation peut également se produire dans l'intérieur d'une seule molécule, et donner lieu à des *fluorescences sensibilisées internes*. La chlorophylle en donne un exemple remarquable : la même fluorescence rouge est excitée, avec la même durée d'émission, par la lumière rouge et par la lumière violette qui correspondent aux deux fortes bandes d'absorption de la chlorophylle dans le visible ; mais la polarisation maximum de cette fluorescence rouge qui, est de 40 % par excitation rouge, est seulement de

[1] Par exemple l'émission de la raie verte du thallium en présence de mercure éclairé par la radiation qui excite la résonance du mercure s'explique par le transfert d'activation exprimé par le schéma :

Fig. 9.

22 % par excitation violette (²). Les activations correspondant aux deux bandes d'absorption sont probablement relatives à deux parties distinctes de la molécule ; lorsque l'excitation est due à la lumière violette il se produit presque instantanément un transfert d'excitation de « l'oscillateur violet « à « l'oscillateur rouge «, et la polarisation moindre s'explique si ces deux oscillateurs ne sont pas parallèles. (Francis PERRIN).

18. Etats activés métastables. — Nous avons admis jusqu'ici que toute activation ou désactivation était susceptible de se produire suivant l'un quelconque des mécanismes que nous avons décrits. Il n'en est cependant pas toujours ainsi ; on a été conduit à admettre que certaines transformations quantiques ne peuvent pas se produire par l'intermédiaire du rayonnement lumineux, que pour certaines molécules le passage direct ou inverse de l'état normal à un état activé peut être impossible par absorption ou émission de lumière.

Nous avons dit qu'on doit considérer l'instabilité comme un caractère essentiel d'un état moléculaire activé, mais nous voyons maintenant qu'il peut y avoir des degrés divers dans cette instabilité, suivant que le retour à l'état normal peut ou non se produire par émission spontanée de lumière. Dans le premier cas une molécule activée, même complètement isolée dans le vide, aura à chaque instant une certaine probabilité de se désactiver en émettant un photon ; son instabilité est *intrinsèque*. Au contraire dans le deuxième cas le retour à l'état normal ne pourra se produire que par un mécanisme d'induction, par un choc de deuxième ou de troisième espèce, et l'instabilité résultera de l'interaction avec un autre élément matériel ; l'état activé est alors dit *métastable*. La réciprocité nécessaire des mécanismes d'activation et de désactivation exige d'ailleurs que dans un tel cas, où le retour à l'état normal n'est pas possible par émission de lumière, le passage inverse de l'état normal à l'état activé ne puisse pas non plus être produit par l'intermédiaire du rayonnement, c'est-à-dire par absorption de lumière.

L'existence d'états activés métastables, prévue par N. BOHR comme conséquence du principe de correspondance, a pu être prouvée expérimentalement dans de nombreux cas (hélium,

(²) Elle redevient d'ailleurs de 29 % pour l'excitation correspondant à la 1re bande d'absorption ultraviolette.

mercure, ...) ; tous les principes de sélection en spectroscopie résultent d'ailleurs de l'impossibilité de certaines transformations quantiques par absorption ou émission de lumière.

Il ne semble pas que de telles impossibilités existent pour les autres modes de transformations quantiques. Notamment la désactivation induite d'une molécule activée, capable de se désactiver par émission, semble toujours possible. Autrement dit toute transformation quantique qui peut se produire par l'intermédiaire du rayonnement peut aussi se produire par induction (ou choc), mais la réciproque n'est pas vraie dans tous les cas.

L'existence d'états activés métastables permet de comprendre que dans certains cas la lumière ne puisse chimiquement agir qu'en présence de sensibilisateurs absorbants. Une molécule ayant un état activé métastable peut être en effet complètement insensible à la lumière dont la fréquence correspond à son énergie d'activation, bien que chaque photon de cette lumière possède une énergie suffisante pour l'activer. Mais si dans le voisinage de cette première molécule se trouve une autre molécule ayant la même énergie d'activation et, elle, capable d'absorber la lumière incidente, il arrivera que cette molécule s'active par absorption, et qu'un transfert d'énergie, par induction de troisième espèce, active alors la première molécule, qui se trouvera ainsi mise indirectement par la lumière, en état de réagir.

19. Vie moyenne des molécules actives. — Nous ne parlerons de cette question que très brièvement et surtout pour souligner à ce point de vue la différence entre les molécules activées spontanément instables et les molécules activées métastables.

Lorsqu'une émission lumineuse spontanée est possible, la vie moyenne des molécules activées est limitée dans toutes conditions, par la probabilité intrinsèque d'une telle transformation : Pendant un intervalle de temps dt une molécule activée spontanément instable a une certaine probabilité $A.\,dt$ de revenir à l'état normal en émettant un photon, et sa vie moyenne ne pourra pas, même dans le vide, même au zéro absolu, dépasser la valeur maximum

$$\tau_0 = \frac{1}{A}.$$

Si par ailleurs des désactivations sans émission lumineuse sont

(1) Francis PERRIN, *J. Phys. radium.* 7, 390 (1926).

possibles, la vie moyenne effective τ sera inférieure à τ_0 et l'on montre de façon plus précise que l'on a alors

$$\tau = \rho\tau_0$$

ρ étant le rendement lumineux de la désactivation (proportion des retours avec émission de lumière).

Au contraire la durée moyenne d'un état activé métastable ne sera pas limitée pour des molécules ou des atomes n'ayant aucune cause de désactivation interne par induction. Si de telles molécules activées se trouvent en effet dans des conditions telles qu'aucune désactivation par interaction avec d'autres molécules ne puisse se produire (gaz très raréfié, solution diluée dans un solvant sans action) aucune espèce de désactivation n'étant possible, leur vie moyenne pourra devenir très grande. Pratiquement il est difficile de supprimer toute cause de désactivation induite, mais on peut cependant observer des vies moyennes de molécules activées métastables de l'ordre du millième de seconde, et parfois même beaucoup plus longues.

Des considérations de correspondance avec l'électromagnétisme classique ont fait longtemps admettre que pour un atome ou une molécule activée capable d'émission, la vie moyenne maximum τ_0 devrait être toujours voisine de $\frac{3c}{8\pi^2}\frac{1}{n}\frac{m}{e^2}\frac{1}{\nu^2}$ (c vitesse de la lumière, n indice du milieu, m masse de l'électron, e sa charge en *u.e. m.*, ν fréquence) soit environ $1{,}5.\ 10^{-8}$ sec. pour une émission visible (dans le vide). Effectivement les mesures de durées d'émission ont dans plusieurs cas conduit à des valeurs de cet ordre de grandeur : $\tau = 1{,}1.\ 10^{-8}$ sec. pour la raie D du sodium, $\tau = 0,45.\ 10^{-8}$ sec. pour la fluorescéine en solution (F. Perrin, E. Gaviola). Mais déjà pour la 2e raie de résonance du mercure ($\lambda = 2537$ Å) la durée d'émission ($\tau = 10^{-7}$ sec.) est notablement plus grande (bien que la fréquence soit double). Et l'on a pu mettre en évidence des résonances ou des fluorescences de durées encore beaucoup plus grande : $\tau = 2.10^{-6}$ sec. pour la deuxième raie de résonance du cadmium et environ 10^{-5} sec. pour celle du zinc (P. Soleillet) [1] $\tau = 3.10^{-7}$ sec. pour la fluorescence de l'anthracène (F. Perrin) ; enfin la luminescence des sels d'uranyle a tous les caractères d'une

[1] *C. R.*, **187**, (1928).

[2] Francis Perrin, *C. R.*, **182**, 929 (1926) et **186**, 428 (1928) ; W. Lewschin et S. J. Wawilow, *Naturwissenschaften*, **41**, 467 (1927) et *Z. Physik*, **48**, 397 (1928).

fluorescence simple avec des valeurs de τ comprises entre 10^{-4} et 10^{-3} seconde pour les sels cristallisés, et du même ordre de grandeur pour certaines solutions liquides ($\tau = 1{,}5\ 10^{-4}$ sec. pour la solution de sulfate dans l'acide sulfurique pur).

La vie moyenne maximum τ_0 peut donc être relativement très grande pour certains types d'atomes ou de molécules activées, pourtant susceptibles d'émission lumineuse spontanée, et l'expérience n'indique aucune limite supérieure à l'ordre de grandeur de ces vies moyennes maximum. Autrement dit la probabilité de déasctivation par émission lumineuse d'une molécule activée, peut, sans être nulle être dans certains cas beaucoup plus petite que ne le faisait prévoir le principe de correspondance, et ne paraît même avoir aucune limite inférieure, résultat qu'il est facile d'interpréter dans la nouvelle mécanique atomique.

Il semble bien d'ailleurs que cette probabilité de désactivation par émission lumineuse spontanée ne soit jamais rigoureusement nulle, c'est-à-dire qu'il n'existe pas d'état activé absolument métastable. C'est ainsi que certains états activés des atomes d'azote et d'oxygène ionisés, considérés comme tout à fait métastables, donnent pourtant lieu à des émissions lumineuses lorsqu'ils sont soustraits à toute cause de désactivation induite pendant un temps suffisamment long, de l'ordre de la seconde, comme il arrive dans les conditions d'extrême raréfaction réalisées dans les nébuleuses (interprétation des raies du « nébulium « par I. S. Bowen).

17. Part relative de la radiation dans l'activation isotherme. — Nous pouvons enfin maintenant répondre à la question qui s'est posée dès qu'on a supposé que la radiation isotherme peut jouer un rôle dans les réactions proprement thermiques, plus précisément dans l'activation préalable nécessaire à la réaction.

Nous savons que la loi d'Arrhénius indique pour le coefficient de la vitesse de réaction l'expression :

$$K = be^{-\frac{\Sigma H\nu}{RT}}$$

la somme Σ s'étendant aux fréquences des quanta qui peuvent activer les divers réactifs. L'expérience donne en effet K de la forme $be^{-\frac{D}{RT}}$ D étant une constante.

Une erreur générale a été de calculer la fréquence qui serait active comme quotient de D par H, ce qui donne seulement la

somme des fréquences qui sont séparément actives. Par exemple on trouvait ainsi, comme lumière qui pourrait agir sur l'interversion du saccharose le premier infrarouge, alors que deux molécules au moins réagissent (catalyse) ; c'est loin dans l'infrarouge que doivent se trouver les couleurs actives s'il en existe.

Cette remarque élimine purement et simplement la plupart des critiques adressées à la théorie radiochimique et jusqu'à ces derniers temps on peut dire que c'est surtout par sentiment que les physico-chimistes ont généralement attribué aux chocs un rôle très prédominant dans l'activation.

En fait l'étude précédente a pour résultat, grâce aux phénomènes d'induction moléculaire mis en évidence, de préparer une réponse précise à la question jusqu'ici non résolue. Portons notre attention sur l'un des réactifs, présent à une concentration donnée, dans un milieu donné, à une température donnée. Nous pouvons mesurer le rendement de fluorescence pour le réactif ainsi défini, en l'*éclairant*, sans changer appréciablement la température, par un flux de la lumière qu'il absorbe et qui peut par suite activer ses molécules, flux d'intensité beaucoup plus grande que celle présente dans la radiation isotherme. Mettons que ce rendement soit $\frac{1}{3}$. Cela veut dire que dans les conditions où le réactif est défini une molécule activée, sur trois, se désactive avec émission de lumière. Mais une fois activée une molécule a oublié l'origine, la cause de son activation. Donc si nous cessons d'éclairer, nous restons assurés qu'une molécule activée sur trois se désactive avec émission de lumière. Réciproquement et selon l'analyse fine de l'équilibre statistique thermique plus haut développée (§ 7) il faut que le mécanisme inverse joue avec la même probabilité, c'est-à-dire que sur trois molécules activées, une le soit en moyenne par absorption de lumière (nécessairement empruntée à la radiation isotherme). Sans quoi dans l'ensemble le réactif restituerait à la radiation isotherme plus qu'il ne lui emprunte.

Et nous atteignons ainsi l'énoncé bien simple qui suit [1].

La part que prend la radiation isotherme dans une réaction purement thermique est, pour chaque genre d'activation, égale au rendement de fluorescence du réactif considéré, dans les conditions où il se trouve. Ce rendement pouvant être mesuré, sans changer la température ni le milieu, en éclairant par un excès suffisant de la lumière activante que peut absorber le réactif.

[1] Jean Perrin, *C. R.*, **187**, 913 (1928).

DISCUSSION

M. Baur. — L'analogie des propriétés optiques, comme condition de l'induction, se trouve confirmée par des expériences d'ordre photochimique. Des substances fluorescentes peuvent transformer d'autres matières colorantes, mais seulement quand la bande d'absorption du fluorescent est un peu plus du côté violet que celle de l'accepteur.

M. Damianovich. — Je veux savoir si, dans les conditions mentionnées, la concentration des ions H, différente, dans chaque solution de glycérine a quelque influence sur la fluorescence et sur la polarisation de la lumière émise. Je pense qu'il faut tenir compte aussi des variations, même minimes, qui peuvent se produire dans la constitution chimique de la fluoresceïne dans les divers mélanges (formation des complexes, tautoméries, etc.) surtout s'il y a changement de la concentration des ions H. L'auteur a-t-il fait des expériences dans ce sens ?

De plus comme le phénomène dans le cas de l'iodure de potassium n'est pas totalement reversible, les mesures de la vie moyenne fondée théoriquement en forme ingénieuse, peut correspondre, tout au moins, en partie, a une autre espèce de molécules. En fait, la reversibilité est d'autant moindre que l'iodure a plus d'iode libre qui provient de l'hydrolyse et oxydation, surtout sous l'action de la lumière et l'iode libre, produit quelque changement dans la couleur révélant, je crois, des modifications de structure de la molécule de fluoresceïne.

M. Marinesco. — Le contrôle des conditions de *p*H et du poids moléculaire des substances dont M. Francis Perrin a étudié la polarisation de la lumière de fluorescence, a été fait par moi.

Le *p*H des solutions est identique à celui du solvant, c'est-à-dire autour de la neutralité (7 environ). Des mesures de conductivité ont montré que ces substances (la plupart des sels des phtaleines de la résorcine) ne se dissocient pratiquement pas, leur conductivité équivalente étant plus de mille fois plus faible que celle de NaCl. On a trouvé une très légère dissociation pour le fluoresceinate de soude en milieu neutre, mais dans ce cas on opère en milieu alcalin (*p*H = 12), ce qui empêche la dissociation.

Le poids moléculaire a été déterminé par l'application des lois hydrodynamiques (diffusion et viscosité) d'Einstein. D'une part la

viscosité η d'une solution de concentration 1 gramme % est donné par

$$\eta = \eta_0\left(1 + 2{,}5\,\frac{\varphi}{100}\right) \tag{1}$$

φ étant le *volume spécifique en solution* et η_0 la viscosité du solvant. Pour la molécule-gramme on a le volume

$$M_v = \frac{4}{3}\pi\rho^3 \cdot N. \tag{2}$$

La diffusion donne d'autre part

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\rho\eta_0} \cdot \tag{3}$$

ρ étant le rayon de l'ensemble rigide formé par la molécule dissoute *qui peut être associée avec des molécules du solvant* [1]. De (2) et (3) on a le poids moléculaire

$$M = \left(\frac{RT}{D\eta_0}\right)^3 \cdot \left(\frac{1}{\pi N}\right) \cdot \frac{1}{\varphi} \cdot \frac{\frac{4}{3}}{6^3}.$$

Jusqu'à des concentrations de 5 % les phtaleines de la résorcine ont une molécule normale ; pour des plus fortes concentrations il y a des associations. Or M. Francis Perrin a fait les mesures de polarisation pour des concentrations de l'ordre de 1 pour mille, et même plus faibles.

M. Baur. — Je crois que la désactivation induite doit être examinée dans sa relation avec la désensibilation, par exemple la désensibilation de la plaque photographique. Là, le corps sensible à la lumière est protégé de sa propre dissociation parce qu'il induit une réaction chimique dans l'ambiant. L'extinction de la fluorescence par des substances oxydables paraît se produire d'une façon semblable.

THE INFLUENCE OF RADIATION ON THE DECOMPOSITION OF NITROGEN PENTOXIDE

BY

FARRINGTON DANIELS (Madison)

RÉSUMÉ. — I. La décomposition du N_2O_5 dans des conditions différentes est discutée.

II. L'hypothèse de la radiation est exposée et plusieurs expériences faites pour la vérifier sont décrites.

III. N_2O_5 est décomposé rapidement par des gaz chauffés, quoique les parois soient froides.

IV. La radiation infrarouge intensive ne décompose pas N_2O_5.

V. Plusieurs solvants donnèrent des vitesses de décomposition presque égales à celle de la décomposition dans la phase gazeuse, mais CS_2 donne une décomposition plus rapide et CH_3NO_2 une décomposition plus lente.

VI. Il est possible de faire absorber par la décomposition 14 fois autant d'énergie (calculée par l'accroissement critique) que celle qui peut être émise sous forme de radiation entière par les parois du récipient.

VII. L'émission de la radiation fut cherchée sans succès dans quatre expériences qualitatives.

VIII. La décomposition photo-catalytique de N_2O_5 par NO_2 est étudiée quantitativement et les hypothèses de cette action sont discutées.

The decomposition of nitrogen pentoxide is important in the study of reaction mechanisms because it has been studied and

checked under a great variety of conditions and because it is unique is maintaining its unimolecular character under all conditions. It has been studied over a concentration range from 0. 002 mms to a calculated osmotic pressure of nearly 10 atmospheres and over a temperature range from 0° to 100° C.

The thermal decomposition was described first in 1921 [1] and it was shown to be a true gas phase, unimolecular reaction. The decomposition rate was checked closely [2] and it was found by four different investigators [3,4,5,6] that the unimolecular decomposition rate is maintained down to low pressures [7]. The decomposition rate was not affected by a large excess of nitrogen [8] and the presence of inert solvents made only slight differences in the decomposition rate [9]. A critical search for dust particles and other catalysts failed to show any complicating circumstances [10].

The decomposition has been followed in this laboratory by three different methods, by pressure changes using a special all-glass manometer, by chemical analysis of the nitrogen oxides, and by the volume of oxygen evolved.

The object of the present communication is to present a number of experimental facts which may be of interest in discussions concerning the mechanism of chemical reaction. The experiments were designed originally to test the radiation hypothesis.

THE RADIATION HYPOTHESIS

This beautiful hypothesis proposed originally by PERRIN and by LEWIS and TRAUTZ, has been unsatisfactory and it has been discussed in detail by the author in a recent review [11]. According to this hypothesis, molecules are put into an active state before they can react chemically, and in ordinary thermal reactions this activation is effected by the radiation emitted by the walls of the containing

[1] DANIELS and JOHNSTON, *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 53, (1921).
[2] HIRST, *J. Chem. Soc.*, **127**, 657 (1925).
[3] WHITE and TOLMAN, *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 1240 (1925).
[4] HUNT and DANIELS, *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 1602 (1925).
[5] HIBBEN, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 940 (1928).
[6] SMITH and LOOMIS, *Meeting American Chem. Soc.*, Sept. 1927.
[7] After, this manuscript was submitted, Bodenstein and Sprenger have found that the normal decomposition rate is not maintained at very low pressures.
[8] HUNT and DANIELS, *loc. cit.*
[9] LUECK, *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 747, (1922).
[10] RICE and GETZ, *J. Phys. Chem.*, **31**, 1572 (1927)
[11] DANIELS, *Chem. Rev.*, **5**, 39-66, (1928).

vessel. Furthermore the energy, E, required to activate a gram molecule, called the critical increment, is calculated from the reaction rate, k, and the temperature, T, by the equation

$$\frac{d \log_e k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

Assuming that each molecule is activated by one quantum, $h\nu$, the energy absorbed in activation is given by the expression

$$E = Nh\nu$$

where N is the AVOGADRO number, h is PLANCK's constant and ν is the frequency of activating radiation.

Finally the relation between chemical reaction and radiation is reversible and radiation of the activating frequency is emitted when the reaction is reversed.

The following experiments indicate that at least some of these postulates are not valid.

Decomposition by Admixture with Hot Gases. — Nitrogen pentoxide was swept along with a current of air at room temperature and as it issued in a stream from a small glass nozzle it mixed with a jet of air which had been heated to about 200° C. The nitrogen pentoxide turned dark brown as soon as it struck the heated air, indicating that it had decomposed immediately into nitrogen dioxide. When unmixed with the heated air the nitrogen pentoxide did not decompose sufficiently to give a brown color.

This decomposition must have been brought about by the kinetic energy of the heated gas rather than by radiation from the walls of the containing vessel because the walls of the room constituted the containing vessel in this case and the wall temperature (20°C) was too low to give appreciable decomposition during the period of the experiment.

Decomposition in Explosions. — In a second experiment carried out by Mr. M. W. JONES [1] the gaseous nitrogen pentoxide was heated by an explosion while the walls were kept cold. Nitrogen pentoxide at 51 mms was mixed with oxygen and carbon monoxide in an explosion pipette packed in ice and the mixture was exploded with a small spark. After the explosion the gases were brown,

[1] M. W. JONES *M. S. Thesis*, University of Wisconsin (1925).

showing that the nitrogen pentoxide had been decomposed by the high " temperature " of the explosion for the walls were too cold to give any appreciable decomposition. When the explosion pipette was used in the open air at room temperature the glass walls became heated slightly (not over 10°), whereas it was necessary to heat the pipette above 40°C with warm water before a decomposition was obtained comparable with that caused by the explosion. A further control proved that the spark did not cause any appreciable decompositions.

The extent of the brown color depended on the character of the explosion as determined by the ratio of oxygen to carbon monoxide. the sharp explosions giving a browner color than the quiet explosions. Particularly in the sharp explosions, the brown color did not appear at first because the explosions gave energy corresponding to a temperature high enough to decompose the nitrogen dioxide into nitric oxide and oxygen, and an appreciable time was necessary for the recombination. This fact suggests an interesting possibility in determining, colorimetrically the minimum, effective " temperature " of an explosion.

Decomposition by Heated Rods. — In a third experiment nitrogen pentoxide at 51 mms. partial pressure was decomposed immediately by suspending heated rods of glass, platinized glass, quartz and rock salt in the gas. These rods were suspended by threads and transferred quickly from a chamber at 100° to the tubes of nitrogen pentoxide gas and air, set in an ice bath.

Since rock salt and quartz are transparent in the infra-red they should emit radiation less intensely in that region when heated and according to the radiation hypothesis the platinized glass and the glass rod should give more decomposition, i. e. a browner color, and the rock salt should give the least decomposition. However, the decomposition was the same in all four cases.

Inactivity of Infra Red Radiation. — Direct experiments have shown that nitrogen pentoxide is not decomposed by the infra red radiation which it absorbs. ([1], [2], [3]). The fact that absorption bands exist at three times and five times the wave length calculated

([1]) H. A. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, 48, 577 (1926).
([2]) Daniels, *J. Am. Chem. Soc.*, 48, 607 (1926).
([3]) Mayer *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 3033 (1927).

from the critical increment (1.16 μ) appears to be merely a coincidence.

Infra red radiation is inactive also in the decomposition of hydrochloric acid [1], of ozone and of nitrous oxide [2], and in the oxidation of alcohol [3] and the recemization of pinene [4]. In fact there is no case yet established in which infra-red radiation is photo-chemically active. Apparently the displacement of atoms corresponding to infra red absorption bands is less likely to lead to chemical activation than the displacement of electrons which gives rise to absorption in the visible and ultra-violet [5].

Influence of solvents. — If the decomposition of nitrogen pentoxide is strictly unimolecular and if the solvent is inert it might be expected that the reaction rate would be unchanged by the process of solution. LUECK found that nitrogen pentoxide decomposed at nearly the same rate in carbon tetrachloride or chloroform as in the gas phase. The work has been extended and the following solvents are arranged in order of decreasing decomposition rate at 35° C.

CS_2, $CH_3(C_2H_5)CHBr$, $CHCl_3$, CCl_4, $C_2H_2Cl_4$, vacuum (i. e. gas phase), CH_3NO_2.

The specific reaction rate in the gas phase is 0.000135 sec $^{-1}$ and in all the organic chlorides it is about the same. In carbon disulphide however it is 0.00043 and in nitromethane it is 0.00010.

The reason for the four-fold change in these two solvents is not evident. It was noted that the brown color of the nitrogen dioxide was deepest in carbon disulphide and lightest in nitromethane and it was thought that the solvents which give the more rapid decomposition might shift the $NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$ equilibrium in the direction of NO_2. Spectrograms of the different solutions, however, failed to establish any important relationship. The addition of considerable quantities of nitrogen dioxide increased the rate of decomposition slightly but the quantity was sufficient to change the character of the solvent.

In three experiments [6] it was observed that gaseous nitrogen pentoxide seemed to require an abnormally long time to decompose

(1) DANIELS, *J. Am. Chem. Soc.*, 43, 607 (1926).
(2) HIBBEN, *J. Am. Chem. Soc.*, 50, 937, (1928).
(3) DANIELS, *ibid.*
(4) MAYER, *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 3033 (1927).
(5) DANIELS, *ibid.*
(6) DANIELS, WULF and KARRER, *J. Am. Chem. Soc.*, 44, 1502 (1924).

into nitrogen dioxide, when mixed with a slight excess of ozone. These results have not been checked and most of the evidence is now against the auto-catalytic action of nitrogen dioxide in the thermal decomposition of nitrogen pentoxide. The authors are at a loss to explain the slow return of the brown color noted before.

An examination of the properties of these different solvents has thus far failed to reveal the reason for the differences in decomposition rates. Busse and Daniels [1] found that the vapor of carbon disulphide added to gaseous nitrogen pentoxide accelerated the decomposition and it is possible that the decomposition may be complicated by some reaction between the two.

The critical increments for the decomposition of nitrogen pentoxide vary slightly in the different solvents and on the basis of the radiation hypothesis there should be a corresponding shift in the infra red absorption bands if these bands are significant. No such shift was found, however [2].

Insufficiency of Radiation Intensity. — It has been calculated repeatedly that the radiation density of a specified frequency is not great enough to give the energy required for chemical activation. In fact this deficiency constituted one of the earliest arguments against the radiation hypothesis. It has been suggested that if several frequencies are involved instead of a single one, the supply of radiant energy may be sufficient [3]. The following experiment was designed to prove that even if the total radiation including all the wave lengths is used, still the radiation is insufficient.

A very concentrated solution of nitrogen pentoxide in a small bulb (1.2 cms. in radius) was plunged into a thermostat at 50°C. Oxygen from the decomposition was evolved at the rate of 1.7 cc. per second, measured at room temperature. A gram molecule of nitrogen pentoxide in decomposing would give 12,000 cc and require the absorption of 24,700 calories (the critical increment). The 1.7 cc then correspond to the absorption of 3.5 calories per second.

In calculating the maximum quantity of radiation which can be drawn from such a vessel it is assumed that the walls are at 323° absolute and that the receiving space is at absolute zero, corresponding to complete absorption of the radiation by the decomposing nitrogen pentoxide.

[1] Busse and Daniels, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 1257 (1927).
[2] Daniels, *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 2856 (1925).
[3] Tolman *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 1549 (1925).

The maximum total radiation, S, then is calculated by the STEFAN-BOLTZMAN law as follows :

$$S = a\,T^4 = 1.374 \times 10^{-12} \times 323^4 = 0.015 \text{ calories}$$

per second per sq. cm.

Since the area of the walls was 18.1 sq. cms. the total maximum radiation available was only 0.27 calories per second. This radiation is only one-fourteenth of the energy (3.5 calories) actually absorbed in the experiment as calculated from the critical increment. Even if many frequencies are active or if the radiation can be converted instantly so as to supply all the radiation at one particular frequency frequency, still the radiation from the *walls* cannot account for the observed reaction.

Search for Chemi-luminescence. — Several luminescent reactions are known but practically none are connected in any way with the radiation hypothesis. The following experiments were tried in the hope that light might be emitted in some cases predictable on the basis of this hypothesis.

Nitrogen dioxide is decomposed by ultra violet and violet light, and according to one postulate of the radiation hypothesis this light should be emitted when the nitrogen dioxide is formed. Liquid nitrogen tetroxide was allowed to evaporate slowly out of a capillary opening to give nitrogen dioxide in front of the slit of a quartz spectrograph in a dark room for a period of four days. No action on the photographic plate was obtained (1). The experiment was repeated except that the nitrogen dioxide was generated by the action of a stream of oxygen and a stream of nitric oxide meeting in front of the slit of the spectograph. Again negative results were obtained. Finally 10 cc of liquid nitrogen tetroxide was poured into a hot plate of glass in a very dark room to give nitrogen dioxide but no emission of light was detectable.

In other experiments (2) ozone was formed electrolytically for two days at a small anode which was placed immediately above a quartz plate. No trace of light emission was recorded on a photographic plate immediately under the quartz although on the basis of the radiation hypothesis it might be expected that ultra-violet light would be emitted when ozone is formed and decomposed.

(1) G. L. SEHON, *B. S. Thesis*, University of Wisconsin (1927).
(2) G. L. SEHON, *ibid.*

Similar experiments with chlorine produced by the electrolysis of hydrochloric acid yielded negative results [1].

The oxidation of nitric oxide by oxygen evolves heat and it was thought that this heat might be emitted as infra-red radiation at the absorption bands of nitrogen dioxide. Streams of oxygen and nitric oxide were mixed in a quartz bulb with exceedingly thin walls. The bulb was placed at the focus of the first mirror of an infra-red spectrometer and it was found that deflections of the galvanometer were obtained. However, the radiation was continuous rather than discontinuous and proved to be due to the heated quartz. The same deflections were obtained when the empty quartz bulb was warmed to the temperature that it acquired during the reaction, and no deflections were obtained when the quartz bulb was removed and the nitric oxide and oxygen were mixed in the open air.

This experiment indicates that the heat emitted in a slow gaseous chemical reaction is not given out as infra-red radiation ; or at least the radiation is a very small fraction of the total heat at atmospheric pressure. In the more intense heat of the Bunsen burner, on the other hand, radiation corresponding to the absorption bonds of carbon dioxide is emitted.

It was desired to determine if nitrogen dioxide can transform radiation by fluorescence. A stream of nitrogen dioxide was placed at the focus of the infra-red spectrometer and intense blue light from an arc lamp was concentrated upon it with the help of a lens and filters. The galvanometer did not give any deflection but the experiment was unsatisfactory because the blue light itself gave only a small deflection.

It was thought that red-sensitive dyes used in photography might absorb the red light and through fluorescence emit light in the ultra-violet region where it would act on the photographic plate. These dyes possess absorption bands in the ultra-violet. In experiments carried out by Mr. M. W. Jones [2] a quartz cell 1 mm thick was placed in front of the slit of a quartz spectograph, and a fresh solution of the dye was run through the cell continuously. Light from a " Pointolite " lamp was focussed on the cell with a cardiod condenser using glycerine immersion. Solutions of dicyanin, pina-chrom and pina-verdol were used and the exposures

[1] H. A. Dubois, *B. S. Thesis*, University of Wisconsin (1922).
[2] M. W. Jones, *M. S. Thesis*, University of Wisconsin (1925).

were carried out for an hour and a half but no trace of ultra-violet emission was observed on the photographic plate.

Similar experiments on chlorophyl dissolved in ether were carried out with Mr. H. C. Hampton of the Botany Department of the University of Wisconsin. No fluorescence was obtained even in exposures of several hours. The fluorescence hypothesis has been advanced to explain the function of chlorophyl in the growth of plants.

Finally an experiment was carried out to determine if radiation capable of decomposing N_2O_5 is produced when N_2O_5 is synthesized. N_2O_5 vapor was enclosed in a cell provided with a fluorite window and kept at 0°. Streams of ozone and nitrogen dioxide played on the outside of the window and produced a considerable quantity of N_2O_5 but no brown coloration was produced inside the cell and it was concluded that no detectable amount of nitrogen pentoxide had been decomposed by radiations passing through the window.

All the experiments in this section gave negative results but it must be emphasized that the tests might have been too insensitive to detect small effects. In these luminescence experiments most of the light is emitted in the interior where it is absorbed by the products before it can get out [1].

PHOTO-CATALYTIC EFFECT OF NITROGEN DIOXIDE

It was found that nitrogen pentoxide is not decomposed by visible light [2] and in fact it does not show any absorption bands in the visible region. It is decomposed however by blue light in the presence of the photo-catalyst nitrogen dioxide which is one of the decomposition products of the nitrogen pentoxide. Four different hypothesis may be advanced to account for this sensitizing action of the nitrogen dioxide.

The Fluorescence Hypothesis. — Daniels and Johnston [3] suggested as a tentative hypothesis that the nitrogen dioxide might absorb blue light over a wide range and through fluoresence pass it out in the infra-red region where its absorption lines overlap those of nitrogen pentoxide causing the latter to decompose. They

[1] Daniels, *Chem. Rev.*, **5**, 59 (1928).
[2] Daniels and Johnston, *J. Am. Chem. Soc.*, 43, 72 (1921).
[3] Daniels and Johnston, *J. Am. Chem. Soc.*, 43, 72 (1921).

stated that two experimental tests were necessary before the hypothesis could be accepted; first that nitrogen pentoxide is decomposed by the energy which it absorbs in the infra-red ; and second that the dioxide fluoresces, i. e. that light corresponding to its absorption bands in the infra-red is emitted when blue light is absorbed. This hypothesis can now be definitely rejected because these two tests failed to give positive tests and because in general the applications of the radiation hypothesis have proved to be unsatisfactory.

The Intermediate Compound Hypothesis. — Many cases of photo-catalytic action can be explained on the basis of the formation of an addition coumpound which is then decomposed by light. There is no evidence of an addition compound between nitrogen dioxide and nitrogen pentoxide and the hypothesis seems unlikely because very satisfactory rate constants are obtained from pressure measurements on the assumption that there is no combination between the two. Furthermore, the light absorbed by pure nitrogen dioxide is the light which is photo-chemically active.

The Collision Hypothesis. — Considerable importance has been attached recently to chemical reactions brought about by collisions with activated molecules. Such collisions of the second class were first emphasized by Cario and Frank; and Fazel and Karrer [1] pointed out that this mechanism could be applied to the photo-chemical decomposition of nitrogen pentoxide. According to this hypothesis nitrogen dioxide molecules are activated by the absorption of blue light and transfer their extra energy to nitrogen pentoxide molecules by collision. The nitrogen pentoxide molecules in turn, decompose when they receive this energy.

The Nitric Oxide Hypothesis. — Norrish [2] found that nitric oxide is decomposed photo-chemically into nitric oxide and oxygen and advanced the chemical hypothesis that the nitrogen pentoxide is reduced by the nitric oxide produced in this way.

Busse and Daniels [3] found that nitric oxide reacts instantly with nitrogen pentoxide forming nitrogen dioxide.

[1] Fazel and Karrer, *J. Am. Chem. Soc.*, 48, 2837 (1926).
[2] Norrish, *J. Chem. Soc.*, 761 (1927).
[3] Busse and Daniels, *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 1257 (1927).

Before discussing the relative merits of the last two theories further facts should be recorded.

Using sunlight and filters DANIELS and JOHNSON [1] made a preliminary determination of the photo-chemical efficiency of the reaction. Dr. WALDEMAR VANSELOW [2] working in this laboratory has carried out an extended investigation with monochromatic light obtained from a carbon arc, of high intensity with the help of a glass prism and lenses. Using light of 434 mμ he found that about 3 molecules of nitrogen pentoxide were decomposed for each quantum of light absorbed by the nitrogen dioxide. Expressed in a different way 20,000 calories of blue light was required to decompose a gram molecule of nitrogen pentoxide whereas the critical increment calculated from the temperature of the thermal decomposition rate is 24,700. It should be stated that this investigation was carried out at 0° and that the mono chromatic radiation was so weak that the thermal reaction was actually proceeding four times as fast as the photo chemical reaction.

BUSSE and DANIELS [3] found that hydrogen, oxygen and nitrogen do not affect the photo-chemical decomposition but that bromine does slow down the reaction probably by optical screening.

An experiment was carried out with the help of Mr. M. W. JONES [4] to determine if photo-chemically activated nitrogen dioxide can decompose nitric oxide. This oxide requires a very much greater energy for decomposition than nitrogen pentoxide. Large glass tubes containing nitric oxide and a little nitrogen dioxide were sealed off and set on the roof exposed to sunlight. After a year they were compared again with controls kept in the dark and it was found that the color had not been darkened by the extensive exposure to sunlight. This experiment showed that the activation of nitrogen dioxide by visible light is not sufficient to decompose the nitric oxide or if the nitric oxide had been decomposed the oxygen liberated would have combined with more nitric oxide to give nitrogen dioxide and increase the brown coloration.

DICKINSON and BAXTER [5] determined the quantum efficiency of the photo-decomposition of nitrogen dioxide at low pressures and

[1] DANIELS and JOHNSTON, *J. Am. Chem. Soc.*, 43, 72 (1921).
[2] VANSELOW, communication in press.
[3] BUSSE and DANIELS, *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 1257 (1927).
[4] M. W. JONES, *M. S. Thesis*, University of Wisconsin (1925).
[5] DICKINSON and BAXTER, *J. Am. Chem. Soc.*, 50, 774 (1928).

found ; at 435 mμ, 0.0046 molecules per quantum ; at 405 mμ 0,36 molecule per quantum ; and at 366 mμ 0.77 molecule per quantum.

The collision mechanism may be written as follows :

$NO_2 + h\nu = NO_2^* =$ activated nitrogen dioxide

$NO_2^* + N_2O_5 = NO_2 + N_2O_3 + O_2 = NO_2 + NO_2 + NO + O_2$

$NO + N_2O_5 = 3NO_2$

$NO_2 + h\nu + 2N_2O_5 = 5NO_2 + O_2$ (total).

The polymerization of nitrogen dioxide into N_2O_4 is ignored in these reactions for the sake of simplicity. According to these reactions one quantum would be expected to decompose 2 molecules of nitrogen pentoxide. The second reaction is written $N_2O_5 = NO_2 + NO + O_2$ rather than $N_2O_5 = 2NO_2 + O$ because the latter reaction involves an abnormal amount of energy. The nitric oxide formed reacts immediately with a second molecule of nitrogen pentoxide (1).

The difference between the 2 molecules per quantum suggested by these reactions and the 3 molecules per quantum found by experiment seems to be too large to attribute to experimental error in spite of the fact that the technique was very difficult and the accuracy not as high as could be desired.

The energy in the quantum of 0.43 μ is 2.7 times as great as the energy in the quantum of 1.16 μ. The latter wave length corresponds to the critical increment of 24,700 as calculated from the temperature coefficient of the thermal decomposition. If some continuous mechanism were possible by which all the energy could be transferred to nitrogen pentoxide in a series of collisions, 2.7 molecules of N_2O_5 would decompose for each quantum absorbed but on the basis of the secondary reaction between nitric oxide and a second molecule of nitrogen pentoxide a total of 5.4 molecules per quantum would be expected.

The fact that the photo-decomposition rate is not affected by the presence of inert gases is a little disturbing for the collision hypothesis because it might be expected that the many collisions with other molecules would dissipate some of the energy of the activated nitrogen dioxide and lower the quantum efficiency. It is known however that the quenching of activated molecules is often highly specific and the collisions with a twenty fold excess of an inert gas may not be sufficient to deactivate the nitrogen dioxide.

(1) Busse and Daniels, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 1266 (1927).

The reaction between nitric oxide and nitrogen pentoxide suggested by NORRISH would not be affected by the presence of the inert gases and there would be no relation between the photo-chemical energy required and the critical increment of the nitrogen pentoxide. The critical increment for the decomposition of nitrogen dioxide would be involved rather than the critical increment for the decomposition of nitrogen pentoxide.

A serious difficulty is encountered in the nitric oxide hypothesis of Norrish, however, when the quantum efficiencies are compared. The following reactions are involved :

$$NO_2 + h\nu = NO_2^*$$
$$NO_2^* + NO_2 = 2NO + O_2 \qquad \text{(primary reaction)}$$
$$2NO + 2N_2O_5 = 6NO_2 \qquad \text{(secondary reaction)}$$
$$2NO_2 + h\nu + 2N_2O_5 = 6NO_2 + O_2$$
$$NO_2 + h\nu + N_2O_5 = 5NO_2 + O_2 \qquad \text{(total reaction)}$$

The simple reaction $NO_2^* = NO + O$ is excluded because the energy of dissociation into atomic oxygen is greater than that which corresponds to the 434 mμ. At 434 mμ the quantum efficiency of the primary reaction is about 0.0046 and the yield of the whole reaction is limited by that of the primary reaction. Experimental determinations of the quantum efficiency of the photo decomposition of nitrogen pentoxide give 3 molecules per quantum instead of 0.0046. The difference is so great that it renders the nitric oxide hypothesis less likely and the collision hypothesis more likely. In the first case an activated molecule of nitrogen dioxide decomposes a molecule of nitrogen pentoxide and in the second it decomposes a molecule of nitrogen dioxide. It should be easier to decompose a complex molecule like nitrogen pentoxide than the simpler molecule of nitrogen dioxide. The former decomposes at room temperature while the latter must be heated to a high temperature.

Final decision between the different hypotheses must be deferred until more laboratory facts become available.

CONCLUSIONS

1. Although many experiments were tried in the hope of proving the correctness of the radiation hypothesis not a single confirmation was obtained. Taking all the evidence now available one must

conclude that radiation from the walls of the containing vessel is not an important factor in ordinary thermal reactions.

2. Several experiments described here have failed to detect the emission of radiation or the production of fluorescence in significant reactions. The detection of such radiation is difficult however and negative results cannot be taken as absolute proof against the reversibility of reaction and radiation.

3. The conception of active molecules is attractive and fruitful. Direct experimental proof of the existence of activated molecules has been lacking, but the Bohr theory has lent strong support to the idea and the recent developments in the field of band spectra provide an important, new method of study. An active molecule is best considered in a dynamical sense as a molecule with a displaced electron rather than as an isomer in the sense of structural organic chemistry.

4. The critical increment as calculated from the temperature coefficient of the reaction rate should be examined carefully. It is a useful conception but it has not been checked sufficiently by experiment. It is interesting that most all reactions which proceed with a measurable velocity possess a critical increment of about the same magnitude (20,000 to 50,000 calories).

5. Further information is desirable concerning the application of the black body radiation laws in chemically reacting systems.

6. The quantum relation between the critical increment and the frequency of absorbed radiation has failed in nearly every case. Probably the relation is not significant but the chance for complications through intermediate reactions must be recognized.

7. Unimolecular decompositions in the case of complicated molecules can be explained on the basis of collisions and many degrees of freedom in the molecule, without resorting to radiation. Nitrogen pentoxide still remains the best example of a unimolecular reaction. It is important that future experiments should determine whether nitrogen pentoxide represents an ideally simple reaction type, or whether it holds its unimolecular character by virtue of

some special complication. It may be ideally simple because its heat of decomposition is very small or because it is a heavy and complicated molecule ; or on the other hand it may involve a secondary reaction in which part of the energy of decomposition is returned by the products of the reaction.

8. Nitrogen pentoxide is decomposed by blue light in the presence of the photo-catalyst nitrogen dioxide. The quantum efficiency for the decomposition has been determined and it is quite different than the quantum efficiency for the decomposition of the nitrogen dioxide. Various hypotheses to explain the photo-catalytic action have been discussed but objections can be raised to each one.

Contribution from the Laboratory of Physical Chemistry,
University of Wisconsin.

June 1928, Madison, Wis.

DISCUSSION

M. Constable. — I would like to enquire whether Prof. Daniels has found that the temperature of the gas receiving the radiation has an influence on the rate of reaction, apart from the quantity of radiation supplied, and further whether it is quite certain, from the experimental evidence, that only the wave lenght of infra-red radiation and not the temperature of its source is the determining factor in deciding its effectiveness in causing chemical change ?

M. Daniels. — The temperature of the reacting system may have an influence. When infra-red radiation was absorbed by nitrogen pentoxide at room temperature, under conditions where it was already decomposing at a fairly rapid rate, the decomposition was accelerated slightly. I consider this phenomenon an ordinary thermal reaction, the *temperature* being raised by the radiation to a point where the reaction proceeded faster. This reaction then is not a photo-chemical reaction produced by the radiation. At 0°, where the slight temperature rise was at too low a temperature to give appreciable decomposition, no effect of the radiation could be detected.

SUR LA RIGIDITÉ ET LA CONFIGURATION DES MOLÉCULES DANS L'ÉTAT LIQUIDE D'APRÈS LES ROENTGENSPECTROGRAMMES DES LIQUIDES

PAR M.

J.-R. KATZ (Amsterdam)

RÉSUMÉ. — L'étude des spectrogrammes des liquides au moyen des rayons X nous apprend nettement que la forme des molécules dans les liquides organiques est souvent tout à fait différente de la forme sphérique, admise par la théorie cinétique classique des liquides. Dans des cas simples cette méthode nous fournit des indications précieuses sur la forme moyenne de la partie prépondérante des molécules dans un liquide. Le fait qu'on trouve une forme moyenne de la partie prépondérante des molécules nous fait supposer que la rigidité des molécules organiques dans l'état liquide est bien plus grande que l'on a souvent admis dans la chimie organique.

Ces molécules assez rigides forment des petits groupes de molécules parallèles, les axes de ces groupes étant dirigés pêle-mêle. La distance moyenne des molécules dans les groupes paraît donner les périodes d'identité des anneaux d'interférences multiples que présentent beaucoup de liquides organiques ; ils peuvent donner deux ou trois anneaux d'interférence. Probablement il y a même formation d'une structure analogue à celle d'un réseau dans ces petits groupes et les anneaux peuvent alors correspondre aux équidistances des plans réticulaires. Mais il faut remarquer qu'une partie de ces anneaux sont d'origine intra-moléculaire.

I. Existe-t-il un arrangement régulier des molécules dans les liquides dont les molécules ont la forme à peu près sphérique ? —

Dans la théorie classique de la théorie cinétique des gaz et dans la théorie de M. VAN DER WAALS de l'état liquide, on fait la supposition que les molécules ont la forme de sphères et que ces sphères sont distribuées d'après les lois du hasard. Comme le volume libre pour le mouvement de ces sphères est très restreint dans l'état liquide, il faut conclure que, néanmoins, la position *moyenne* des centres de ces sphères présente une certaine régularité. Ces sphères seront distribuées à peu près de telle sorte que le volume qu'elles occupent soit aussi petit que possible.

Partant de cette idée, le physicien hollandais M. KEESOM et le physicien belge M. DE SMEDT (1) ont fait, en 1922, une série d'expériences pour voir si cette supposition rend compte de la grandeur des anneaux d'interférences des liquides quand on les examine dans un faisceau parallèle de rayons X monochromatiques. Ils ont choisi pour cela ou bien la radiation K_α du cuivre ($\lambda = 1.54$ A°) ou bien la radiation K_α du molybdène ($\lambda = 0.72$ A°) Dans les deux cas, la période d'identité qu'on trouve est la même.

Comme on le sait, la forme caractéristique des anneaux d'interférences que donnent les liquides dans ces circonstances a été découverte par MM. DEBYE et SCHERRER dès l'année 1916. Les liquides qu'ils ont examinés donnent un seul anneau très large avec des limites mal définies (donc un spectrogramme très différent du spectrogramme avec beaucoup d'anneaux fins linéaires, que donnent les cristaux pulvérisés).

Pour étudier le spectrogramme des liquides, on peut employer des arrangements expérimentaux qui, d'après ce que nous savons jusqu'ici, donnent tous les mêmes résultats ; ou bien, on peut faire passer le faisceau de rayons X parallèles par un jet du liquide (SCHERRER) ; ou bien on peut mettre le liquide dans un tube à parois extrêmement minces (1/100 de millimètre ou même moins) qui ne donne pas de spectrogramme appréciable lui-même, et dont le diamètre est d'un ou de deux millimètres (KEESOM) ; ou bien on peut faire réfléchir les rayons X sur une surface liquide (PRINS) (2), une méthode comparable à la méthode de M. BRAGG pour examiner les cristaux.

MM. KEESOM et de SMEDT ont surtout employé des tubes de verre à parois très minces (1/100 de millimètre), ayant un diamètre de 1 à 2 millimètres. Dans la majorité des cas, j'ai trouvé

(1) W. H. KEESOM, *Physica*, 2, 118 (1922) ; W. H. KEESOM et J. de SMEDT, *Proc. Roy. Acad. Sci.*, Amsterdam, 25, 118 (1922) et 26, 112 (1923).

(2) J. A. PRINS, *Physica*, 6, 315 (1926).

que cette technique expérimentale était la plus simple et la plus commode. Le verre des parois ne donne aucun spectrogramme appréciable si les tubes ont été faits d'après les prescriptions de M. KEESOM. Néanmoins, dans un certain nombre de cas, il est nécessaire de corroborer ces données par la réflexion sur la surface des liquides. (De cette façon, par exemple, M. PRINS a pu examiner les termes supérieurs des acides gras normaux dans l'état liquide qu'on ne peut pas examiner facilement avec l'arrangement de M. KEESOM parce que certains anneaux de grande importance théorique deviennent alors trop petits pour qu'on puisse bien les mesurer d'une façon exacte.)

MM. KEESOM et de SMEDT ont choisi les liquides qu'ils ont examinés de telle sorte que ces liquides aient des molécules d'une forme se rapprochant autant que possible de la forme sphérique. C'était la conséquence logique de l'idée dont ils sont partis. Pour celà, ils ont choisi des liquides avec des molécules aussi petites que possible, comme, par exemple, l'argon liquide, l'oxygène et le nitrogène liquide, l'eau, l'acide formique, l'alcool éthylique. Dans tous ces cas, la grandeur des anneaux d'interférences avait la grandeur prévue, de sorte que leur théorie de la genèse de ces anneaux semblait être bien confirmée par les expériences.

II. Existe-t-il un arrangement régulier des moléeules dans les liquides à forme moléculaire très différente de la forme sphérique ? — MM. KEESOM et de SMEDT n'ont pas examiné comment ces phénomènes se modifient quand la forme des molécules n'est pas sphérique mais, au contraire, éloignée autant que possible de la forme sphérique. C'est ce que j'ai essayé d'élucider par une longue série d'expériences qui ont commencé dès le printemps de l'année 1926. Comme les substances organiques sont surtout celles dont on connaît la forme de la molécule, j'ai étudié particulièrement les corps organiques. A peu près quatre cents substances ont été examinées jusqu'ici, le grand nombre étant nécessaire pour savoir si les phénomènes trouvés sont accidentels ou typiques. En général, la technique du physicien hollandais M. KEESOM a été suivie et s'est montrée très pratique pour une étude expérimentale qui tendait à examiner un grand nombre de liquides. Dans ces recherches, j'ai été secondé par plusieurs collaborateurs dont je dois nommer, en premier lieu, MM. J. SELMAN et W. M. MAZEE [1]. (Un résumé

[1] La plus grande partie de ces expériences a été exécutée dans le Laboratoire de chimie de l'Université d'Amsterdam (Service de M. E. H. BÜCHNER).

de nos recherches a été donné dans une Conférence que j'ai faite à Hanovre, le 3 décembre 1927, et qui a été publiée dans le *Zeitschrift für angewandte Chemie* du 31 mars 1928 (1).)

La grande incertitude au commencement de ces expériences était de savoir si *la forme des molécules est rigide ou bien changeante, dans l'état liquide*. Par exemple, la molécule d'un acide gras normal à grand nombre d'atomes de carbone est-elle *rigide*, a-t-elle toujours à peu près la forme d'un bâtonnet ? Ou bien est-elle changeante d'un moment à l'autre ? Il y avait là des données expérimentales qui semblaient se contredire. D'un côté, il y avait les faits chimiques bien connus. Si, par exemple, une chaîne normale contient deux hydroxyles qui peuvent réagir en formant sans perte d'eau une molécule cyclique, on sait que ces anneaux moléculaires se forment le plus facilement si la distance des deux groupes hydroxyles est de cinq ou de six atomes de carbone (position 1,6 ou 1,5 p. c.). Cela semble indiquer clairement que, dans ces cas, une certaine partie des molécules se rapproche plus ou moins d'une chaîne à forme de cercle, dont les deux extrémités portant les hydroxyles, sont très près l'une de l'autre. Cet argument paraît très convaincant.

D'autre part, deux autres séries d'expériences semblent conduire à une conclusion tout à fait différente. Certaines belles expériences de l'école de M. Bragg, inaugurées par les recherches de MM. Muller et Shearer, poursuivies en France par M. Trillat, montrent bien clairement que *dans l'état cristallin* la forme des molécules des acides gras normaux ressemble plus ou moins à la forme de longs bâtonnets minces, la longueur des molécules montrant un accroissement constant pour un ou pour deux atomes de charbon en plus. D'autre part, MM. Langmuir et Adam, en formant des couches monomoléculaires de ces acides sur une surface d'eau ont trouvé, de même, que les molécules avaient la forme de bâtons rectilignes. Quelle forme rencontre-t-on, alors, dans l'état liquide ? *La forme de la molécule est-elle constante ou variable dans l'état liquide* ? C'est ce que l'on ne pouvait pas prévoir, c'est ce que nos expériences devaient élucider en premier lieu (non seulement pour les acides gras normaux, mais, très générale-

(1) **41**, 329 (1928) ; voir aussi pour publications ultérieures J. R. Katz, *Chemiker Zeitung*, **51**, 351 (1927) ; Kautschuk, **2**, 215 (1927) ; *Z. phys. Chemie*, **125**, 321 (1927) ; *Z. Physik*, **45**, 97 (1927) ; J. R. Katz et J. Selman, *Z. Physik*, **46**, 392 (1928) ; J. R. Katz, *Naturwissenschaften*, **13**, 411 (1925).

ment, pour les liquides organiques. Existe-t-il là une règle générale ?)

Le problème, si la forme des molécules dans l'état liquide est à peu près rigide, me paraît le problème fondamental dans l'étude de la structure des liquides réels (c'est-à-dire avec des molécules non sphériques). Si on a le droit d'admettre que la forme est à peu près rigide ou constante, on peut prévoir *qu'il doit y avoir une sorte de structure dans tous les liquides* dont les molécules s'écartent d'une façon évidente de la forme sphérique. Puisque le volume libre pour le mouvement des molécules est très restreint — l'augmentation du volume au point de fusion étant en général seulement de 5 % — à toutes les températures pas trop éloignées du point de fusion les molécules rigides qui ont la forme de bâtonnets ou de disques devront se grouper en petits groupes de molécules parallèles (ou bien dans de petits groupes ayant un arrangement allant plus loin que le simple parallélisme, si les « forces de cristallisation » interviennent). Ces groupes doivent être très petits, parce que les interférences sont larges et peu distinctement limitées [1]) et puisque un liquide est très différent d'un état mésomorphe. Ces groupes doivent être orientés avec leurs axes principaux dans toutes les directions possibles ; car, si il y avait une direction prépondérante, il devrait y avoir anisotropie optique du liquide. C'est un fait bien connu, au contraire, qu'il est très difficile de produire de l'anisotropie dans un liquide ordinaire. Ces questions deviennent bien plus claires, il me semble, quand on compare ces liquides avec les solutions colloïdales, dont les particules rigides ont la forme de bâtonnets ou de disques. D'après les études intéressantes de MM. Freundlich et Zocher, ces solutions montrent facilement des arrangements de leurs particules colloïdales allant souvent bien plus loin que le simple parallélisme. Il est donc bien probable par analogie que dans les dimensions *moléculaires* des particules en forme de bâtonnets ou de disques présenteront des arrangements analogues.

Si, au contraire, la forme des molécules dans l'état liquide est

[1]) Une autre cause contribuera à rendre larges ces interférences, c'est parce que l'ordre dans ces petits groupes doit être peu parfait à cause du grand nombre de chocs entre les molécules. Certainement, dans l'état liquide, les molécules peuvent se déplacer facilement. Donc, un arrangement des molécules dans l'état liquide ne peut pas être strictement comparable à celui des cristaux ; une molécule n'appartiendra pas toujours au même petit groupe mais changera de groupe en groupe par les chocs des molécules.

non rigide, non constante, mais très variable, il ne se formera pas de petits groupes dans lesquels les molécules sont orientées. La structure d'un liquide serait alors un chaos complet, puisque la position et la forme des molécules changeront complètement à chaque instant.

Ce problème fondamental sur la structure des liquides devra certainement être étudié avec des méthodes bien diverses dont les résultats se compléteront, en semblant se contredire, avant qu'on puisse considérer les résultats comme définitifs. En tout cas, il est absolument nécessaire d'abandonner la théorie classique qui — pour faciliter les calculs — considère les molécules comme sphériques dans tous les cas.

Avant d'essayer de résoudre ces questions difficiles, je vous signalerai quelques séries de résultats de nos recherches qui jettent une lumière intéressante sur les questions que je viens de vous exposer. Mais, je dois rappeler ici que des recherches sur des questions analogues ont été faites indépendamment à Jowa City par le professeur G. W. Stewart (1) et ses élèves et à Calcutta par l'école de M. C. V. Raman (2). Toutes nos recherches sont en général en bonne concordance ; par des voies différentes, nous arrivons à des résultats analogues. Dans cette petite communication, je ne décrirai que la voie que j'ai suivie moi-même, dans un article plus long, j'essaierai de comparer les résultats des différentes écoles et de décrire leur évolution.

III. Un grand nombre de liquides donnent deux, trois ou même quatre anneaux d'interférences, de sorte qu'ils rappellent de très près les diagrammes cristallins indistincts. Quelquefois, il est même très difficile de voir — par exemple dans le cas de solides amorphes — si le spectrogramme est celui d'un liquide ou d'un cristal. En tous cas, l'ancienne conception que le spectrogramme d'un liquide ne contient qu'un seul anneau doit être abandonnée. Exemples de trois anneaux : le 4. méthylindole, l'éther étylique

(1) G. W. Stewart et Roger H. Morrow. *Phys. Rev.*, **30**, 232 (1927) ; Roger M. Morrow, *Phys. Rev.*, **31**, 10 (1928) ; G. W. Stewart et E. W. Skinner, *Phys. Rev.*, **31**, 1 (1928) ; G. W. Stewart, *Phys. Rev.*, **31**, 174 (1928) ; G. W. Stewart, **32**, 153 (1928).

(2) C. V. Raman et K. B. Ramanatran, *Proc. Indian Assoc. Cultiv. of Science*, **8**, 2e partie, 127, 1923 ; C. M. Sogani, *Indian journ. of Physic.*, **1**, 357 (1927) ; **2**, 97 (1928) ; **2**, 377 (1928) ; P. Krisknamurti, *ibid.*, **2**, 355 (1928) ; **2**, 491 (1928) et **2**. 501 (1928).

de l'acide pyromellithique, les éthers, méthylique et éthylique, de l'acide silicique, le diéthylyphénol, la cyclooctanone.

Il est bien étonnant qu'un liquide vrai puisse donner trois ou même quatre anneaux d'interférences. Si on s'en tient à l'idée de MM. KEESOM et de SMEDT, dont nous sommes partis, que les anneaux amorphes mesurent les distances des centres des molécules, il faut bien admettre que chez ces liquides-ci il y a plusieurs distances moyennes entre les centres des molécules. Or, comme le volume est très restreint, et puisque la grande intensité de beaucoup de ces interférences indique qu'une grande partie des molécules contribue à donner les interférences, la conclusion s'impose que ces différentes interférences correspondent à des dimensions différentes des molécules. Néanmoins, une partie de ces interférences paraît être intramoléculaires ou bien correspondre à la distance moyenne des parties analogues de deux molécules [1].

IV. Souvent, il y a de bons arguments pour admettre que certaines interférences correspondent à certaines dimensions connues des molécules. — Dans certains cas, où la forme de la molécule est typique (bâtonnet ou disque, par exemple), on peut relier avec une probabilité assez grande la grandeur de certaines périodes d'identité, trouvées dans les liquides au moyen des rayons X, à certaines dimensions des molécules dont la forme est connue en acceptant les modèles en sphères de M. BRAGG pour les molécules organiques. Nous donnerons quelques exemples.

a) Les substances ayant des molécules en forme de disque (comme, par exemple, les substances dicycliques : la naphtaline, la quinoléine, la coumarone, la coumarine, l'indine : ou bien les dérivés du benzène portant deux ou trois groupes substituants) ont en général deux périodes d'identité dont une, l'extérieure, peut être considérée comme l'épaisseur des molécules en forme de disque. Dans toutes ces substances, elle a à peu près la même valeur : ($d = 3,6_5$ Å).

b) Dans le cas des alcools et des acides aliphatiques normaux on trouve deux périodes d'identité dont une, l'extérieure, est bientôt à peu près indépendante du nombre d'atomes de carbone ($d = 4,6$ Å) pendant que l'autre augmente d'une quantité constante pour chaque atome ou pour tous les deux atomes de carbone en plus. Dans les aldéhydes aliphatiques normales on trouve les deux mêmes

[1] J.-R. KATZ et J. SELMAN, *Z. Physik*, **46**, 392 (1920).

anneaux. M. STEWART a mesuré ces anneaux avec la lumière K_x du molybdène, moi je les ai mesurés avec le K_x du cuivre et nous avons trouvé sensiblement les mêmes nombres. Cela tend à rendre très certain le résultat principal que l'une de ces interférences mesure la largeur de la chaîne pendant que l'autre est l'expression de sa longueur. Au contraire, les paraffines, les amines, les cétones aliphatiques ne donnent qu'un seul anneau ($d = 4.6$ A°), celui qui mesure la largeur de la chaîne aliphatique. Probablement, les groupes chimiques très actifs (l'hydroxyle, le carboxyle, le groupe C = O) s'attirent mutuellement en rendant l'ordre dans les petits groupes de molécules parallèles et orientées, plus régulier. Ces groupes chimiques paraissent être justement ceux qui, dans les phénomènes de surface, se manifestent comme groupes actifs. Peut-être y a-t-il aussi un parallélisme avec le phénomène d'association des liquides ; mais, ici, le parallélisme paraît être moins net ; cette dernière question devra être éclaircie encore plus que jusqu'ici, avant que nous puissions juger.

c) Dans les substances cycliques à grand anneau moléculaire que M. RUZICKA a synthétisé et qu'il a eu la bienveillance de mettre à ma disposition, on trouve dans les termes supérieurs (C_{18} — C_{30}) que le spectrum présente un anneau d'intensité prépondérante dont la période d'identité a, à peu près, la même valeur que celle de l'anneau des substances aliphatiques normales qui mesure la largeur de la chaîne d'hydrocarbure. Cela correspond très bien à la conception d'après laquelle les grands « anneaux » moléculaires ont en réalité la forme de deux chaînes d'hydrocarbure à peu près parallèles.

V. Influence de l'orientation des molécules sur les spectrogrammes amorphes. — Pour avancer plus loin dans le problème de la correspondance de certains anneaux du spectrogramme amorphe avec certaines dimensions de la molécule, on devra *orienter parallèlement les molécules des liquides, tout en sachant la direction des axes des molécules.*

Dans quelques cas analogues, le problème est plus simple que dans l'état liquide. Par exemple dans le cas des états mésomorphes nématiques on peut orienter les molécules dans un champs magnétique. C'est ce qu'a fait M. KAST de Fribourg. Alors, les anneaux « amorphes » se scindent en deux segments et en comparant l'anisotropie optique on trouve que la dimension la plus longue des molécules correspond à la direction des segments. Chez ces mêmes substances j'ai pu scinder l'anneau « amorphe » en deux segments

par les forces capillaires (1). Dans le cas des matières synthétiques ayant une élasticité comme le caoutchouc, on peut, en les étirant, produire, en quelques cas, comme je l'ai prouvé antérieurement, des résultats analogues. Dans ces cas, les longues chaînes d'hydrocarbure sont probablement orientées parallèlement à la direction de l'étirement (2).

Dans le cas des liquides proprement dits, M. Trillat nous a montré que, en mettant le liquide entre une lame en verre et une lame très mince de collophane, on peut orienter les molécules du liquide.

Une méthode analogue a été proposée par M. G. W. Clark d'Illinois ; en enfermant les liquides dans des tubes capillaires très minces il trouva une orientation marquée.

J'ai la conviction que toutes ces méthodes d'orientation nous donneront beaucoup de lumière dans la question des différentes dimensions de la molécule dans les spectrogrammes des liquides ; les résultats sont bien plus certains que ceux des autres méthodes.

VI. Les groupes ont-ils la structure d'un réseau ? — Il n'est pas certain, que dans les groupes il y a seulement parallélisme de molécules ou s'il y a formation d'une structure analogue à celle d'un réseau cristallin. Plusieurs faits semblent indiquer que le dernier cas est probable. Alors on peut admettre que les forces qui forment le réseau cristallin agissent déjà un peu dans l'état liquide. Du reste, dès l'année 1923 MM. Keesom et de Smedt ont admis la possibilité d'un réseau cubique ou hexagonal dans le cas des liquides ayant des molécules à peu près sphériques. Pour les molécules à forme de disques ou de bâtonnets cette conception implique que les anneaux peuvent correspondre à certains équidistances de plans réticulaires qui ne sont pas nécessairement des dimensions de la molécule.

VII. Tous ces faits semblent indiquer que dans les liquides les molécules sont pour la plupart rigides, ayant une forme à peu près constante. — Ceci me paraît le résultat principal des recherches que j'ai faites sur les liquides. Alors, il faut bien admettre, comme nous avons vu, que ces molécules sont arrangées dans de très petits groupes, comme on l'a déjà admis il y a longtemps pour les substances mésomorphes. La question qui paraît bien difficile à résoudre

(1) J.-R. Katz, *Naturwissenschaften*, **16**, 558 (1928).
(2) *Chemiker-Zeitung*, **51**, 53 (1927) ; **51**, 383 (1927).

est alors celle-ci : *quelle est la différence entre un liquide et une substance mésomorphe.* Il doit y avoir là une différence énorme, mais, à l'état actuel des choses, nous ne voyons pas clairement quelle est cette différence. Je suis incliné — comme le fait M. Zocher de Berlin, à cause d'expériences très différentes — à penser que cette différence pourrait être la *grandeur des groupes*, ceux-ci étant beaucoup plus grands dans les états mésomorphes que dans les liquides. En même temps, on peut admettre que la structure de ces groupes est moins perturbée par le mouvement moléculaire. Il était donc important de comparer de nouveau — *maintenant que nous connaissons bien mieux la structure intime d'un spectrogramme « amorphe »* — le spectrogramme de la même substance à l'état liquide et à l'état mésomorphe. Dans les cas que nous avons examinés jusqu'ici, je n'ai pas trouvé de différence, si les températures étaient peu éloignées l'une de l'autre ; les deux spectrogrammes sont les mêmes à très peu près (1) (ce résultat me paraît bien remarquable). En même temps, le professeur Vorlander, de Halle, bien connu pour sa théorie importante d'après laquelle les substances mésomorphes ont des molécules longues, en forme de bâtonnets, a constaté que le spectrum d'adsorption dans l'ultra-violet est à peu près le même à l'état liquide et à l'état mésomorphe mais très différent dans l'état cristallin. De même la constante diélectrique ne change que très peu (Errera) (2).

VIII. Influence de la température. — Si on élève la température à 100 ou 200° au-dessus du point de fusion, le volume du liquide est devenu beaucoup plus grand. Si la conception développée est juste, il doit y avoir beaucoup plus de volume pour le mouvement libre des molécules ; donc il y aura beaucoup moins d'ordre dans l'arrangement des molécules dans les liquides. En fait, dans quelques dizaines de cas que nous avons examinés, un anneau d'interférence disparaît ou devient beaucoup plus faible, l'autre subsiste. Chez la quinoline par exemple, l'anneau extérieure correspondant à l'épaisseur des disques tend à disparaître. Les anneaux subsistants deviennent plus petits, les distances entre les molécules devenant plus grandes.

IX. Conclusions. — La structure en groupes que démontrent les spectrogrammes des liquides et qui rappelle celle des états

(1) *Naturwissenschafter*, **16**, 558, 1928. — Voir aussi la théorie importante des états mésomorphes de M. G. Oséen d'Upsala.

(2) P. Errera, *Physik. Z.*, **29**, 427, (1928).

mésomorphes a été appelée *état cybotactique* par M. STEWART. Ce mot ne me paraît pas très heureux. Car il pourrait suggérer que ces états ne sont pas de vrais états liquides, quoique ce ne soit pas là l'intention de M. STEWART. Au contraire, ces groupements de molécules sont à mon avis, la caractéristique de tout liquide vrai dont le volume est petit, comparé au volume critique (et donc près du volume de l'état cristallin), si la forme des molécules est rigide et surtout si elle diffère beaucoup de la forme sphérique. Car alors, le volume resté libre pour le mouvement des molécules est devenu très restreint. Près du volume critique du liquide, la structure sera devenue beaucoup moins marquée; peut-être n'existe-t-elle même plus du tout.

Différentes méthodes seront nécessaires pour élucider ce problème important qui nous donne une image de la structure des liquides bien différente de celle que nous avait donnée jadis M. van der WAALS. Si c'est la roentgenographie que nous choisissons comme méthode d'investigation du problème, nous devons bien nous rendre compte du fait que nous sommes dans une situation particulière qui pourrait conduire à des erreurs ; c'est-à-dire que nous *trouverons seulement la moyenne d'un état statistique* (*de la forme et du groupement prépondérants des molécules*), pendant que l'état des minorités des molécules pourrait nous échapper entièrement. Mais ces minorités se révèleront quand on emploiera d'autres méthodes d'investigation. La comparaison de ces différentes méthodes paraît donc spécialement intéressante.

DISCUSSION

M. TRILLAT. — 1) Il est nécessaire d'opérer en rayonnement purement monochromatique pour ces recherches ; en effet, j'ai constaté que certains halos étaient dûs à la diffraction par le fond continu. Pour éviter cela, on peut soit monochromatiser par réflexion, soit interposer devant le cliché une feuille d'aluminium de 0,5 mm. d'épaisseur arrêtant les rayons K_α du cuivre et laissant passer le fond continu.

2) J'ai observé par la méthode de la goutte, en opérant sur des acides gras liquides ou fondus, des bandes parallèles à la surface de la goutte (non circulaires), variables avec le nombre d'atomes de carbone. Ceci prouverait que l'on peut mettre en évidence des

phénomènes de diffraction dus à la longueur de la molécule, et, de plus, que les interfaces de séparation avec l'air sont orientés sur une assez grande profondeur.

M. Mark. — Quand on a un diagramme d'un liquide avec plusieurs anneaux, on peut reconnaître facilement, si ces anneaux sont dus à des distances intermoléculaires ou intramoléculaires. On fait deux diagrammes à des températures aussi différentes que possible et on voit si les anneaux sont peu ou fortement changés. Dans le cas de l'eau par exemple on peut constater que le diamètre de l'anneau change dans le même sens que la densité. Dans le cas de quelques liquides organiques qui ont plusieurs anneaux, on trouve que l'un est changé par l'échauffement, et pas l'autre. En général il est nécessaire d'employer toujours de la lumière rectement monochromatique quand on examine des liquides, parce que le fond continu peut très facilement produire des erreurs.

S. Pienkowski. — A propos de l'exposé remarquable de M. Katz je voudrais présenter deux remarques.

Les différentes périodes indiquées par les rayons X ont double origine. D'une part la diffusion de ces rayons par les molécules entières considérées comme centres séparés de diffusion et, d'autre part, le même rôle peut être joué par les différentes parties de la même molécule considérée comme un corps rigide. La distinction entre les anneaux de diffractions de ces deux espèces s'impose.

Les résultats concernant la conception de la molécule rigide qu'a mise en évidence M. Katz trouvent des appuis également dans d'autres domaines. Notamment l'étude des spectres de bandes permet d'estimer, dans les cas les plus simples, la distance entre les atomes constitutant la molécule. Le même corps à l'état cristallin, analysé au moyen des rayons X, présente des distances atomiques qui ne diffèrent pas beaucoup de celles fournies par la voie optique. Nous trouvons un cas fort intéressant dans l'égalité des distances des atomes de carbone dans le réseau du diamant et dans les noyaux benzéniques (naptaline,). D'autre part, les premières recherches sur le phénomène de Raman semblent montrer que le nombre de fréquences propres de la molécule est relativement grand. Cela indiquerait que malgré la rigidité de la molécule prise en entier ses différentes parties peuvent vibrer de leur période propre.

M. Katz. — Les anneaux cités dans ma conférence par exemple ceux cités dans le paragraphe IV) ne sont certainement pas dus au fond continu, mais aux rayons K_α du cuivre. Mais il est certain que le fond continu peut donner des erreurs, si on ne s'en méfie pas.

ÉTUDE AUX RAYONS X DU POLYMORPHISME DES ACIDES GRAS

PAR M.

Jean THIBAUD (Paris)

RÉSUMÉ. — Influence des conditions physiques sur l'orientation des acides gras sur des supports plans : *a*) acides saturés pairs (C_{12} à C_{24}) orientés comparativement par fusion et par pression (PIPER, MALKIN et AUSTIN). *b*) acides pairs et impairs (de C_{14} à C_{32}) orientés par fusion ou par évaporation d'une solution dans l'éther ou le sulfure de carbone (J. THIBAUD).

Deux valeurs différentes peuvent ainsi être obtenues pour la distance réticulaire D des feuillets formés : celle correspondant à l'acide fondu (D_B) est inférieure de 10 % à celle correspondant à l'acide pressé ou évaporé (D_C). La loi de l'accroissement de l'interstice D en fonction du nombre d'atomes de carbone de l'acide est linéaire, il y a lieu toutefois de distinguer quatre coefficients angulaires différents selon la parité et la forme cristalline (B ou C) de l'acide. Cas de polymorphisme de l'acide arachidique.

c) Influence de la température sur le polymorphisme : à une certaine température la forme à interstice élevé se transforme en celle d'interstice inférieur (G. M. DE BOER).

d) Structure de la chaîne carbonée. Identité de la chaîne quelques soient l'acide, sa parité, sa forme cristalline. Inclinaison variable des molécules selon la parité et la forme cristalline (J. THIBAUD). Disposition différente des groupements terminaux.

Dans un grand nombre de phénomènes de contact, il se produit une orientation moléculaire : la substance se stratifie en feuillets parallèles au support. C'est le cas des lames minces d'acides gras étalées sur l'eau (DEVAUX, LANGMUIR) ou des pellicules formées par la fusion de ces mêmes acides sur une lame de verre. Les molécules, dans ce dernier cas, sont dressées dans le sens de leur longueur et à

peu près normalement au support. Ces stratifications constituent d'excellents réseaux pour les rayons Röntgen et de nombreux travaux (Müller, Shearer, Piper, Trillat) ont eu pour objet la détermination de l'interstice des feuillets, ou distance réticulaire D, en éclairant la préparation par des rayons X de longueur d'onde connue. Ils ont mis en évidence une loi simple : lorsque l'on examine les acides d'une même série, l'interstice D croit *linéairement* en fonction du nombre d'atomes de carbone contenus dans la molécule

On peut se demander si les conditions physiques de l'orientation de ces substances n'influencent pas la disposition générale des molécules emprisonnées dans les strates. Des travaux récents (1) ont ainsi mis en lumière, en employant l'analyse aux rayons X, une variation extrêmement nette et importante des interstices obtenus avec un même acide si l'on modifie les conditions de son orientation (fusion au lieu d'évaporation d'une solution ou pression ; variation de la température). Cette propriété est dénommée « polymorphisme d'orientation » des acides gras.

Tableau I (*Piper, Malkin et Austin*)

Acides		Point de fusion	Interstices (Å)		
			Forme A	forme B	Forme C
Laurique	$C_{12}H_{24}O_2$	44,5°			27,4
Palmitique	$C_{16}H_{32}O_2$	64	41	39,08	35,7
Stéarique	$C_{18}H_{36}O_2$	71	46,6	43,98	39,9
Eicosanique	$C_{20}H_{40}O_2$	75		49,0	44,2
Béhénique	$C_{22}H_{44}O_2$	81		53,7	48,6
Tétracosanique	$C_{24}H_{48}O_2$	83,5		58,5	52,8
Lignocérique	$C_{24}H_{48}O_2$	83,4		58,4	52,7

Les formes A et B se manifestent dans les orientations obtenues par *pression*, la forme C de préférence dans les orientations par *fusion*.

Dans leur très important travail, Piper, Malkin et Austin étudièrent un certain nombre d'acides saturés *pairs* et trouvèrent parfois jusqu'à trois modifications (désignées par les lettres A, B, C) d'un même acide (cas des acides palmitique et stéarique). D'une manière générale lorsque l'orientation est obtenue par *fusion* préalable

(1) Piper, Malkin et Austin, *J. Chem Soc.*, 2310 (1926) ; G. de Boer, *Nature*, jan. 8 et avril 20 (1927) ; J. Thibaud, *C. R.*, **184**, 24 et 96 (1927) ; *Nature*, 11 juin 1927).

de l'acide sur le support, les feuillets formés présentent une distance réticulaire D_C inférieure de près de 10 %, à la distance réticulaire D_B qu'ils manifesteraient si l'orientation avait eu lieu par *pression*.

Simultanément, en 1926, au cours de recherches analytiques aux rayons X, j'avais observé des exemples de polymorphisme remarquables sur certaines préparations d'acide stéarique. Cette étude a été, depuis, étendue à d'autres acides saturés pairs et impairs.

1. **Technique** — Les acides sont orientés sur des lamelles de verre planes et soigneusement nettoyées, de 20 × 20 mm., soit par évaporation de quelques gouttes d'une solution de préférence concentrée dans l'éther ou le sulfure de carbone, soit par fusion directe. La préparation, qui n'a que quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur, est placée verticalement sur la plateforme à rotation lente d'un spectographe à rayons X. Ceux-ci sont produits par un tube métallique démontable de Beaudouin alimenté à tension constante au régime de 18 milliampères, 35 kilovolts. Les radiations utilisées sont les raies Kα du cuivre ($\lambda = 1.538$ Å). Les spectres sont enregistrés photographiquement sur plaques Aviator.

2. **Acide stearique.** — Parmi plusieurs échantillons de cet acide, de provenances diverses, l'un d'eux présentait la propriété de polymorphisme à un très haut degré. Par évaporation d'une solution dans l'éther ou dans le sulfure de carbone il montrait une distance réticulaire $D_B = 43.95$ Å, tandis que si l'on fondait la même préparation par un léger chauffage de la lamelle support, l'interstice passait à la valeur $D_C = 39.9$ Å.

Dans plusieurs cas des films obtenus par évaporation d'une solution éthérée montrèrent simultanément les deux interstices D_B et D_C ce qui indiquait la coexistence des deux formes cristallines (désignées par l'indice B pour la forme « évaporée » et par l'indice C pour la forme « fondue ») sur la même préparation et en proportion variable. L'intensité relative des raies correspondantes variait avec la proportion de chacune des formes. Les spectres photographiés ont alors un aspect très caractéristique : ils montrent un renforcement des raies d'ordre impair 1,3,5,7..., propriété générale des chaines carbonées d'acides gras, mais chaque ordre de reflexion est *dédoublé*, chacune des deux raies correspondant à l'une des formes cristallines (voir le spectre I reproduit sur la planche). Ces deux raies peuvent d'ailleurs se trouver, sur le cliché, à des hauteurs

différentes, ce qui indique une localisation de chacune des formes, par plages différentes, sur la préparation. Cette coexistence de deux formes dans les préparations évaporées (et qui ne se produit jamais sur les préparations fondues) me paraît exceptionnelle et n'a pas été observée pour les autres acides de poids moléculaire plus élevé. Piper, Malkin et Austin, l'ont observé, au contraire, fréquemment dans le cas de préparations obtenues par pression.

3. Acides saturés. — Des préparations analogues (fondues ou évaporées) furent successivement examinées aux rayons X du cuivre pour divers échantillons d'acides de la série saturée possédant 14, 16, 17, 18, 24 (?), 27, 31 et 32 atomes de carbone dans leur molécule, c'est-à-dire aussi bien pour des acides impairs que pairs. L'ensemble des résultats (tableau II) montre que, seul, le spécimen étudié d'acide myristique n'a pas présenté de polymorphisme. Ce phénomène semble, d'ailleurs, d'autant plus facile à observer que le poids moléculaire de l'acide est plus élevé.

Tableau II

Polymorphisme des acides gras saturés pairs et impairs (J. Thibaud) [1]

Acides		Interstices (Å)	
		Forme B (évaporée)	Forme C (fondue)
Myristique	$C_{14}H_{28}O_2$		31,2
Palmitique	$C_{16}H_{32}O_2$	38,3	35,4
Daturique	$C_{17}H_{34}O_2$	43,2	41,4
Stéarique	$C_{18}H_{36}O_2$	43,95	39,9
Arachidique	$C_{24}H_{48}O_2$?	59,0	53,4
Cérotique	$C_{27}H_{54}O_2$	69,0	64,2
Mélissique	$C_{31}H_{62}O_2$	80,4	73,5
Lacceroïque	$C_{32}H_{64}O_2$	82,0	73
Sébacique	$C_{10}H_{18}O_4$	11,4	11,4

La conclusion de cette étude est la suivante : le phénomène de polymorphisme est tout-à-fait général et particulièrement net pour les acides saturés de poids moléculaire élevé : pour tout acide qui possède plus de 14 atomes de carbone, l'interstice des strates formés après fusion diffère d'environ 10 % de celui obtenu après évaporation. Les deux formes paraissent stables et nous n'avons pas observé de variations sur une même préparation après plusieurs mois, si

[1] *Nature*, 11 juin 1927, p. 852.

l'on ne modifie pas les conditions physiques. Au contraire si on élève la température d'une préparation évaporée B, jusqu'à la fusion, la forme B disparaît pour faire place uniquement à la forme C.

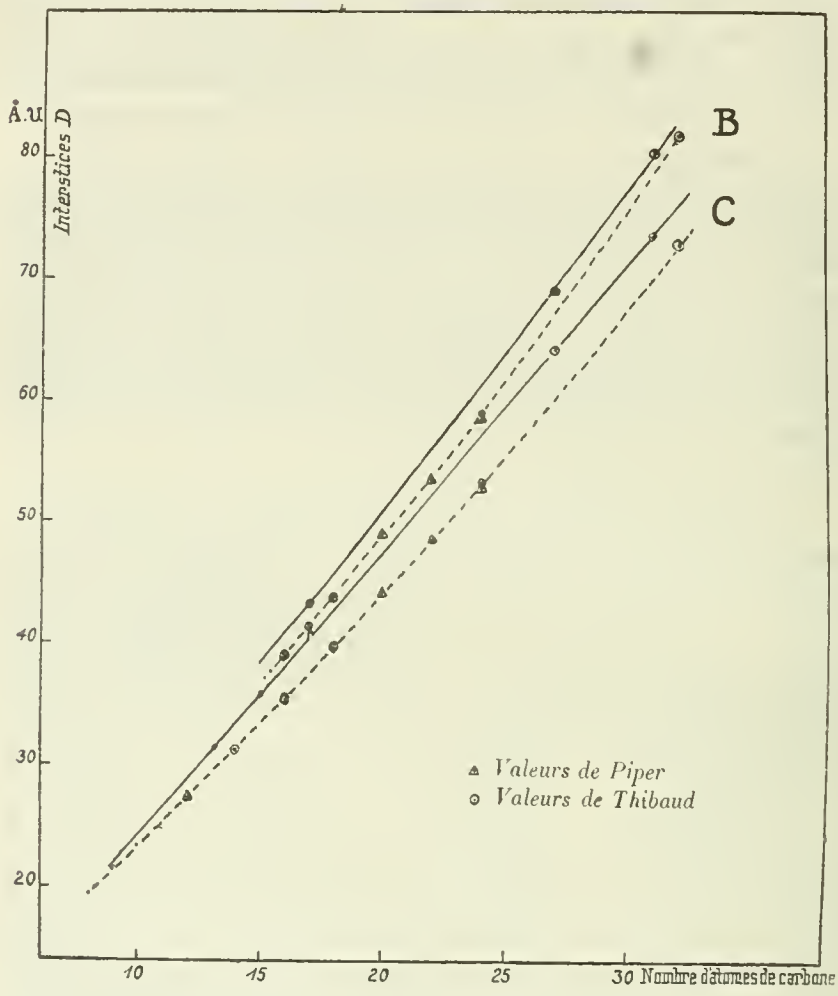


Fig 1.
En traits pleins : acides impairs.
En pointillé : acides pairs.

Ajoutons que les gros cristaux d'acide que l'on peut obtenir sous forme de lamelles minces par évaporation lente d'une solution éthérée appartiennent à la forme B.

Un acide dicarboxylique (acide sébacique) examiné comparativement n'a pas manifesté de polymorphisme.

La nature du support sur lequel se produit l'orientation ne paraît pas influencer le polymorphisme lorsqu'il n'y a pas d'attaque du support : des formes B ont été ainsi étudiées dans les préparations évaporées sur des lames planes d'aluminium ou sur la face de clivage d'une lame de mica.

L'introduction d'atomes lourds dans la chaine carbonée semble au contraire entraver le polymorphisme. Si, par exemple, l'on prépare un sel de plomb d'un de ces acides (soit en fondant sur une lame de verre du stéarate de plomb, soit en attaquant superficiellement une lame de plomb fraichement nettoyée par l'acide stéarique fondu on en solution), ce sel, en s'orientant ne montre qu'un seul et même interstice quelque soit le mode de préparation.

Les données du tableau II nous renseignent sur la loi d'accroissement de la longueur de la chaine carbonée, dans chaque forme cristalline, en fonction du nombre d'atomes de carbone contenus dans celle-ci. Sur le diagramme (fig. 1) les interstices, extraits du tableau II, complétés, en ce qui concerne les acides pairs par les valeurs de Piper, Malkin et Austin, sont portés en fonction de ce nombre d'atomes. On voit qu'il n'y a pas la possibilité de placer tous les points représentatifs sur deux droites seulement, l'une correspondant aux acides pairs et l'autre aux acides impairs. Ils se rangent au contraire très bien sur deux faisceaux de deux « droites » (les diagrammes d'acides pairs montrent une légère courbure pour les acides de poids moléculaire élevé) : une droite pour chaque parité d'acide et pour chaque forme cristalline B ou C.

Les « pentes » de ces diverses droites ou « accroissements de la distance réticulaire D par atome de carbone ajouté à la chaine » sont : pour les acides pairs de 1.21 Å (forme B) et 1.10 Å (forme C) ; pour les acides impairs de 1.327 Å (forme B) et de 1,146 Å (forme C).

Notons que l'acide arachidique manifeste un polymorphisme très net : pour divers échantillons [1] de cet acide nous avons obtenu pour les formes B et C les interstices très constants de 59.0 et 53.4 A, points qui se placeraient mal sur le diagramme des acides impairs, mais se rangent au contraire d'une manière satisfaisante sur les droites B et C des acides pairs et pour 24 atomes de carbone. De plus ces valeurs s'accordent bien avec celles obtenues par Piper, Malkin et Austin (tableau I) pour l'acide lignocérique en C_{24}. L'acide arachidique est un corps encore mal défini et qui, peut-être, possède une chaîne latérale. Les résultats précédents suggèrent for-

[1] Et même à des degrés de purification très différents.

tement que lorsque l'on fond cet acide on évapore ses solutions, il se produit des stratifications qui correspondraient bien à un acide à chaîne normale de 24 atomes de carbone, cette orientation pouvant n'affecter, d'ailleurs, qu'une fraction de la substance dénommée acide arachidique, partie plus facilement orientable parce que à chaîne non ramifiée. (Orientation fractionnée).

En ce qui concerne l'origine du polymorphisme des acides gras, nous ne savons pas de quelle manière les conditions physiques modifient l'orientation mais il semble établi par les expériences de G.M. de Boer qu'il y ait une influence particulièrement marquée de la température à laquelle s'effectue l'orientation. G. de Boer opérait dans un thermostat lui permettant d'obtenir toutes les températures depuis la température ambiante jusqu'à 60°. Il a trouvé, pour les acides impairs qu'il étudiait une *température de transition*, pour laquelle la forme cristalline (qu'il désigne par β) stable à température plus basse se transforme en une modification α, d'interstice plus faible et stable aux températures plus élevées, (tableau III).

Tableau III

Influence de la température sur le polymorphisme (G. M. de Boer)

Acides	Point de fusion	Température de transition	Interstices		
			A basse température		A haute température
			Forme β_1	Forme β_2	Forme α
$C_{11}H_{23}O_2$	28,2°	17°	30,1		25,4
$C_{13}H_{26}O_2$	41,2	32	35,1	31,5	29,8
$C_{15}H_{30}O_2$	52,1	44	39,7	35,9	34,4
$C_{17}H_{34}O_2$	60,6	54		40,2	38,7

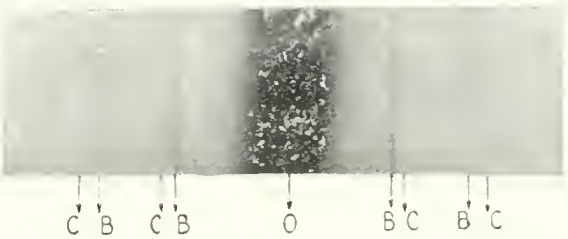
La forme cristalline β est elle-même double : le type β_1, seul stable pour les acides en C_{11} et C_{13}, le type β_2, seul stable pour les acides en C_{15} et C_{17}.

G. M. de Boer montra également qu'une forme B d'acide stéarique chauffée à 55° se transforme totalement en une forme C, en accord avec nos observations sur le même acide (cf p. 3). Dans le cas de l'acide palmitique, en partant d'une préparation qui montrait à la température ordinaire trois modifications simultanées (interstices A = 41,2 Å ; B = 39.5 ; C = 35.8 Å), par chauffage à 45° pen-

Planche

Etude aux rayons X du polymorphisme des acides gras

I

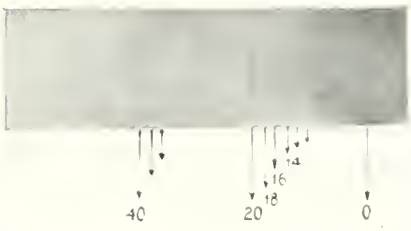


Dédoublement des raies dû au polymorphisme (acide stéarique)

II

Diagramme d'un cristal d'acide stéarique de forme B (remarquer les anneaux correspondant aux petites distances réticulaires)

III



Ordres supérieurs de réflexion d'un cristal de forme B acide stéarique

dant trois heures, il obtint la disparition des lignes B, tandis que les lignes A subsistaient sans modification d'intensité, et que les lignes C se trouvaient fortement renforcées. Si on élève la température à 50° pendant deux heures, les lignes A et B ont alors complètement disparu, et il ne reste que les lignes C. En portant la température à 59° ou en la ramenant, au contraire, à la température ordinaire, aucun nouveau changement n'a pu être décelé. Dans le cas des acides caprique et laurique il n'observa que la forme C, aussi bien à la température ordinaire que près du point de fusion. Ceci explique pourquoi, dans nos expériences (p. 4 et 5) le polymorphisme se manifestait avec plus de facilité pour les acides de poids moléculaires élevés, dont le point de fusion (forme C) diffère davantage de la température du laboratoire à laquelle s'effectuait l'évaporation (forme B).

4. Structure de la chaîne carbonée. — On se représente la chaîne carbonée des acides gras comme formée par l'empilement d'atomes de carbone, non pas en ligne droite, mais selon une ligne en zig-zag ou ondulée (voir MÜLLER, SHEARER), les atomes de carbone occupant les points anguleux et l'ensemble des groupes CH_2 formant une baguette rigide, rectiligne, portant à ses extrémités les groupements CO_2H et CH_3.

1° Nous n'avons considéré jusqu'ici, dans notre étude de l'orientation des acides gras, que les plans à grand pouvoir réflecteur, constitués par les groupements terminaux CO_2H et séparés entre eux par la longueur de deux molécules bout à bout : ils forment le réseau à grand interstice D. On peut imaginer également une série de plans réflecteurs passant par les divers atomes de carbone de la chaîne. Les distances réticulaires correspondantes, assez nombreuses sont de l'ordre de l'angström : nous les appelerons « petites distances réticulaires » d par opposition au grand interstice D. J'ai essayé de les mettre en évidence et d'obtenir simultanément quelques précisions sur la structure de la chaîne carbonée elle-même : *a*) en utilisant le procédé de DEBYE et SCHERRER et en enregistrant les anneaux de diffraction produits par la couche orientée d'acide sur un film radiographique enroulé autour de la préparation, *b*) dans le cas (acide stéarique) où un gros cristal a pu être préparé, en éclairant celui-ci normalement à ses grandes faces par un pinceau circulaire de rayons X et en photographiant les taches de diffraction obtenues (spectre II de la planche). (J'utilisais les radiations $K\alpha$ du cuivre ou $K\alpha$ du molybdène). Deux appareils d'enregistrement furent construits *a*) une bîote circulaire de 10 centimètres de dia-

mètre portant, au centre une plateforme tournante pour la préparation et, latéralement, un tube collimateur. *b*) une tourelle circulaire à parois de plomb de 40 centimètres de diamètre portant en son centre le logement du tube à molybdène : cinq séries d'ouvertures circulaires dans le plomb délimitaient les faisceaux, de sorte que l'on enregistrait simultanément les radiogrammes de cinq préparations.

Des préparations sur verre soit fondues, soit évaporées, et dont on avait préalablement déterminé la forme cristalline (B ou C) au spectographe à cristal tournant, furent ainsi soumises à la radiographie pour les acides myristique, palmitique, daturique, stéarique, arachidique, cérotique, mélissique, laccéroïque ; j'expérimentai également sur des gouttes épaisses d'acide palmitique fondues *sur l'eau* (on sait que dans ce cas, certaines molécules s'orientent à plat, en se couchant sur le plan d'orientation). Dans tous ces cas j'ai obtenu *la même série d'anneaux de diffraction*. Ces diverses préparations ont donc des « petites distances réticulaires » identiques. Il y a plusieurs raisons de penser qu'elles correspondent bien à ces plans réflecteurs passant par les atomes de carbone, dont nous nous proposions de montrer l'existence. On peut en conclure que la structure de la chaîne carbonée est *la même* pour tous les acides et qu'elle ne dépend pas :

a) du nombre d'atomes de carbone de l'acide,

b) de la parité de cet acide,

c) de la forme cristalline due à l'orientation que ce soit B (par évaporation) ou C (par fusion).

Il y a là une différence profonde avec l'interstice D des plans carboxyliques qui dépend au contraire, comme nous l'avons montré aux paragraphes précédents, de ces trois facteurs.

L'ensemble des petites distances réticulaires, communes à tous les acides de la série saturée, que nous avons mesurées ($d = 4.45$; $= 4.23$; $= 4.08$; $= 3.70$; $= 3.1$ et 2.8 ; $= 2.45$; $= 1.85$; $= 1.76$; $= 1.47$; $= 1.23$; $= 1.09$; $= 0.95$; $= 0.68$; $= 0.59$; — 0.50 Å). sert à déterminer la disposition des atomes de carbone dans la chaîne. Le résultat est que l'on peut admettre un empilement d'atomes de carbone de diamètre 1.70 Å répartis aux divers sommets d'une ligne brisée d'angle $\alpha = 109°30'$.

2° Ce qui précède est un très fort argument en faveur d'une chaîne unique, quelque soit l'acide et sa forme cristalline. Nous expliquerons [1] le polymorphisme d'orientation, qui se manifeste dans

[1] J. THIBAUD, *C. R.*, 16 janvier 1927.

la variation de l'interstice D, par une inclinaison différente, dans chaque forme, de l'axe de la molécule par rapport au plan d'orientation (voir fig. 2). Celui-ci, qui constitue également le plan de la base de la cellule élémentaire, forme avec l'axe de la chaîne un certain angle β qui peut être calculé en fonction des coefficients angulaires (diagramme linéaire, fig. 1) ou accroissement de l'interstice D par

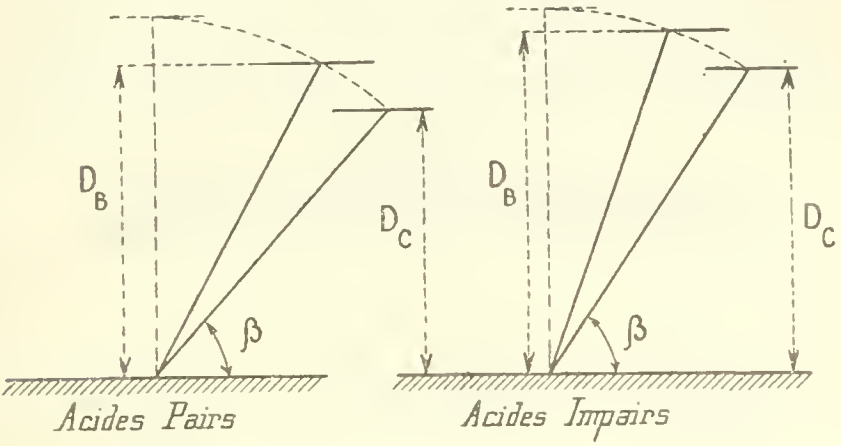


Fig. 2.

atome de carbone. Nous avons vu qu'il y a lieu de distinguer, selon la parité et la forme cristalline de l'acide, quatre « pentes » différentes des faisceaux de droites : 1.21 Å (B) ; 1.10 Å (C) ; 1.327 Å (B) ; 1.146 Å (C). Il leur correspond les angles de base suivants pour les molécules orientées de chaque forme :

$\beta = 58°30'$	forme B	acides *pairs*
$\beta = 47°45'$	forme C	
$\beta = 69°30'$	forme B	acides *impairs*
$\beta = 54°$	forme C	

3° En plus de ces résultats, concernant la structure de la chaîne, il semble possible d'obtenir quelques renseignements sur la disposition des deux groupements terminaux de la molécule : CO_2H et CH_3. Shearer a, en effet, montré que les intensités relatives des divers ordres supérieurs de réflexion dûs au grand interstice D sont liées à la manière dont la matière diffusante est répartie dans la chaîne ; les groupements carboxyliques, par exemple, possédant par leurs atomes d'oxygène un plus grand nombre d'électrons, auront un

pouvoir réflecteur supérieur au groupe CH_3, de densité électronique plus faible.

Il en résulte une périodicité de l'intensité des raies dans les ordres successifs : en premier lieu prédominance des ordres impairs 1, 3, 5, 7... puis les ordres pairs deviennent à leur tour les plus intenses, passent par un maximum, décroissent ensuite, pour faire place de nouveau à un second maximum des ordres impairs. Prins et Coster ont récemment vérifié ces conclusions dans le cas des acides laurique, palmitique et stéarique et donnent pour la répartition de la matière (ou du pouvoir réflecteur) le long de la chaîne le schéma de la fig. 3.

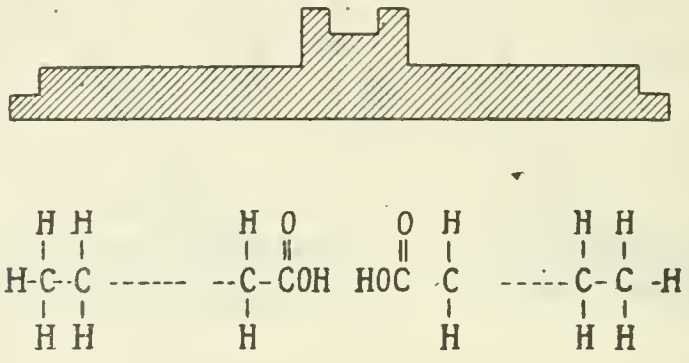


Fig. 3.

La question se posait de savoir si le polymorphisme intervenait dans la disposition des atomes (particulièrement des groupes terminaux) le long de la chaîne et s'il modifiait par suite les intensités relatives des raies des divers ordres.

J'ai enregistré à cet effet des ordres supérieurs de la radiation Kα du molybdène réfléchis par un cristal tournant d'acide stéarique, évaporé d'une solution éthérée et qui présentait la forme B (D = 43.95 Å). Dans le spectre obtenu, les ordres impairs, qui prédominent d'abord, s'affaiblissent peu à peu : à partir du 10e ordre, les ordres pairs deviennent plus intenses que les ordres impairs. Leur intensité croît régulièrement jusqu'à un maximum au 20e *ordre* puis décroît *brusquement*. Il y a un second maximum maximorum des ordres pairs au 40e ordre (voir le spectre III de la planche).

Au contraire, avec un film stéarique fondu, de forme C (D = 39.9 Å) le maximum a lieu aux ordres 18 et 20, l'intensité décroissant ensuite *régulièrement*.

Il est donc très probable que la disposition des groupements ter-

minaux n'est pas identique dans les molécules de forme B et dans celles de forme C et que le polymorphisme influence la répartition matérielle le long de la chaîne. Une étude plus approfondie permettra d'obtenir quelques précisions à ce sujet.

DISCUSSION

M. Büchner. — Comment explique-t-on les différentes inclinaisons parfaitement définies des acides gras ; une variation continue de l'angle d'inclinaison serait aussi possible ?

SELEKTIVITÄT DER ADSORPTION VOM STANDPUNKTE DES PARALLELISMUS ZWISCHEN DER CHEMISCHEN AFFINITÄT UND DEN ADSORPTIONSKRÄFTEN

VON

D. REICHINSTEIN (Frankfurt a/Main)

RÉSUMÉ. — C'est par le raisonnement que j'ai essayé d'éliminer la discordance qui existe entre la règle non sélective de TRAUBE [1] d'une part et le caractère fortement sélectif de tous autres phénomènes d'adsorption d'autre part.

1° Il existe un parallélisme entre des phénomènes d'adsorption et les réactions chimiques sans que les premiers s'identifient aux derniers, ni même qu'il existe entre eux une relation de causalité.

2° Le problème d'Alfred WERNER concernant la sélectivité de l'affinité chimique peut les concilier avec l'affinité chimique électropolaire non sélective.

3° Le parallélisme indiqué ci-dessus entre les phénomènes chimiques et les phénomènes d'adsorption conduit à une théorie chimique de l'adsorption qui concilie ainsi la règle de TRAUBE avec l'adsorption sélective. L'isotherme d'adsorption de cette théorie représente le phénomène d'adsorption à l'aide de la loi d'action de masse ; la constante d'action de masse correspond à la constante sélective du phénomène d'adsorption ; elle représente dans la théorie statique de l'adsorption de solution (théorie statique de substitution) le coefficient de distribution spécifique, tandis que dans la théorie dynamique de substitution, elle correspond au coefficient de vitesse spécifique.

[1] L'équité veut que nous rappelions ici que cette loi a déjà été découverte par E. DUCLAUX, en 1878.

Freundlich glaubte die TRAUBE'sche Regel als Grundlage aller Adsorptionsvorgänge hinstellen zu können und durch ihre Verallgemeinerung einen Weg zu finden, die Adsorption auf das GIBBS'sche Theorem zurückzuführen.

So ergeben sich die erste und die zweite FREUNDLICH'sche Regel :

1. Die Adsorption eines gelösten Stoffes ist von der chemischen Natur des Adsorbens weitgehend unabhängig ; das Adsorbens wirkt nur durch die Vergrösserung der Oberfläche der Lösung.

2. Die Adsorbierbarkeit eines gelösten Stoffes geht symbat mit seiner Oberflächenaktivität.

In diesen Sätzen wird also der individuelle Charakter des Adsorbens verneint. Diese nicht selektive Theorie ist somit bestrebt abseits jeglicher individuell-chemischen Affinität den Adsorptionsvorgang rein physikalisch aufzubauen. Dass dieser Gesichtspunkt sich im Widerspruche mit der Erfahrung befindet, erkennt man in erster Linie aus dem Studium der Fermentwirkung.

Die Herabsetzung dieser Wirkung d. h. der Vorgang der Vergiftung des Fermentes — und dieser Vorgang besteht in der Adsorption des Giftes seitens des Fermentes — ist höchst selektiver Natur.

Nach *Senter* vergiftet Hydroxylamin die Katalase sehr stark : durch eine 1 /80000 norm. Lösung wird die Wirksamkeit dieses Fermentes auf die Hälfte heruntergedrückt.

Dagegen bei der Saccharase tritt eine sofortige Vergiftung überhaupt nicht ein ; nach Einwirkung von 15 *Stunden übt eine Konzentration von* 0,07 *gr Hydroxylamin auf* 60 *ccm Lösung eine Schwächung der Aktivität von nur* 16 %.

Anilin ist nach *Euler* und *Svanberg* ein sehr starkes Gift für Saccharase, *dagegen nach Senter ein schwaches Gift für Katalasse.*

Thymol hemmt Speichel-Amylase, Zymase und Chymosin, *dagegen ist nach Emil Fischer auf Hefenmaltase ohne Wirkung.*

Von besonderem Interesse ist die Kritik des *Freundlich*'schen Gesichtspunktes seitens MICHAELIS und RONA (1919) [1].

Diese Forscher glauben zuerst aus ihren früheren Versuchen der ersten FREUNDLICH'schen Regel eine andere entgegenstellen zu dürfen : « Ist das Adsorbens ein elektropolarer Körper und das Adsorbendum ein Elektrolyt, so werden positive Jonen in der Regel von negativen Adsorbentien und umgekehrt adsorbiert. »

Abweichungen von der zweiten FREUNDLICH'schen Regel erbli-

[1] MICHAELIS und RONA, *Biochem. Z.*, **97**, 57 (1919) ; *Kolloid-Z.*, **25**, 225 (1919) ; RONA und MICHAELIS, *Biochem. Z.*, **94**, 240 (1919) ; weiter auch : MICHAELIS und RONA, *Biochem Z.*, **94**, 225 (1919) ; **97**, 85 (1919).

cken sie darin, dass sämtliche Neutralsalze, obwohl nicht oberflächenaktiv oder sogar oberflächenspannungserhöhend, von der Kohle adsorbiert werden ; und dasselbe gilt auch für Zucker.

Die Forscher untersuchten folgende Adsorbentien : Kohle, Kaolin, Osmosil (ein Kieselsäurepräparat des Handels) Talk, amorphes Silizium, Eisenhydroxyd, frisch gefälltes MnO_2, Kalomel, Bariumsulfat, Kalziumcarbonat.

Von Interesse ist z. B. dass Kaolin, die sonst stark adsorbierbare Stoffe wie Aceton, Tributyrin und Heptylalkohol gar nicht adsorbiert : Aus 100 ccm. halbgesättigter Lösung wird Heptylalkohol durch 0,1 gr. Kohle vollständig adsorbiert, während 25 gr. Kaolin ceteris paribus ohne Wirkung sind ! Es existiert kein Adsorbens, welches sich mit Kohle an Wirkung in bezug auf oberflächenaktive Nichtelektrolyte messen könnte. Aehnlich wie Kaolin verhalten sich in bezug auf oberflächenaktive Nichtelektrolyte Eisenhydroxyd, MnO_2, Kalomel, Bariumsulfat u. a. Was nun Stoffe betrifft, die Aceton garnicht adsorbieren, aber gegenüber Tributyrin und Heptylalkohol wirksam sind, so lassen sich dieselben in eine Reihe nach ihren steigenden Adsorptionsvermögen bringen : Kieselsäure, Osmosil, Talk. Aber selbst bei Talk muss die 500-fache Gewichtsmenge angewandt werden, um dieselbe Wirkung gegenüber Tributyrin wie die ein-fache Gewichtsmenge Kohle zu erzielen.

Dagegen gegenüber Metylenblau wirken schon 50 gr. Talk wie 1 gr. Kohle.

In der Wirkung auf Mythylenblau entsprechen 15 gr. Kaolin einem Gramm Kohle ; aber in der Wirkung auf Tributyrin erreichen nicht mehrere 1000 gr. Kaolin die Wirkung von 1 gr. Kohle.

Was nun diejenige Regel betrifft, die ich später unten aus den biochemischen Tatsachen als die « Reihenbedingung der Selektivität » bezeichnen werde, so beschreiben Michaelis und Rona dieselbe bei einfacheren Adsorptionsvorgängen folgendermassen :

Einige Stoffe ordnen sich nach dem Grade der sinkenden Adsorbierbarkeit durch Kohle in eine Reihe :

1. Stufe : Methylenblau, Eosin.
2. Stufe : Phenol, Aceton, Essigsäure.
3. Srufe : Traubenzucker.
4. Stufe : HCl, NaOH.
5. Stufe : $AlCl_3$, KCNS.
6. Stufe : NaCl.

« Ordnen wir nun diese Substanzen nach ihrer Adsorbierbarkeit durch Kaolin, so ergibt sich : von allen genannten Stoffen ist nur

Methylenblau gut adsorbierbar. Das für die Kohle auf gleicher Stufe stehende Eosin, wird von Kaolin nicht in den geringsten Spuren adsorbiert. Die Stoffe der 2. und 3. Stufe werden mit Bestimmtheit auch nicht adsorbiert und von den Körpern der 4. bis 6. Stufe können wir auf Grund der bisherigen Untersuchungen nur aussagen, dass sie entweder sehr wenig oder noch wahrscheinlicher gar nicht adsorbiert werden.

Durch ein Adsorbens wie Eisenoxyd oder Tonerde werden von den Körpern der 1. Stufe nur Eosin, aber nicht Methylenblau adsorbiert, von den Körpern der anderen Stufen gilt dasselbe wie für das Kaolin. D. h. also :

1. einsinnig geladene Adsorbentien adsorbieren von den Farbstoffen immer nur oder jedenfalls stark überwiegend die von entgegengesetzter Ladung.

2. Nichtelektrolyte, die von Kohle recht gut adsorbiert werden, sei es oberflächenaktive (Aceton), sei es oberflächenindifferente (Zucker), werden von elektrisch einsinning geladenen Adsorbentien überhaupt nicht oder nur manchmal in Spuren adsorbiert [1] ».

Die Wichtigkeit dieser Schlussfolgerungen besteht darin, dass sie eine Brücke zwischen der Adsorptionsfähigkeit einerseits und der chemischen Affinität andererseits bilden ; denn auch bei der chemischen Affinität tritt oft genug der elektropolare Charakter zum Vorschein ; derselbe (sowie auch die TRAUBE'sche Regel) tragen einen nicht selektiven Charakter (unten wird noch davon die Rede sein).

Und mit Recht sagen diese Forscher : « Einen Gegensatz zwischen einer chemischen Verbindung und der Adsorptionsverbindung zu konstruieren, ist unberechtigt. »

Die Forscher verwerfen somit den Standpunkt, dass die Adsorption auf Kräften beruht, die den Oberflächen der Körper innewohnen, die mit ihnen also entstehen und vergehen, und erblicken die Grundlage der Adsorption in der chemischen Affinität, die nicht der Oberfläche im physikalischen Sinne sondern dem Stoff und folglich seiner Oberfläche, aber im chemischen Sinne, zukommt.

In Zusammenhang damit möge hier einiges über den Standpunkt von EULER und SVANDBERG betreffend die Giftigkeit des Anilins für Saccharase erinnert werden. Darnach ist diese starke Giftigkeit auf eine Anilin-Saccharase-Verbindung zurückzuführen und die Forscher suchen die Dissociationskonstante dieser Verbindung zu berechnen. Dieser Standpunkt ist insofern berechtigt, weil man

[1] l. c., *Biochem. Z.*, **97**. 68 (1919).

einen Gegensatz zwischen Adsorption und chemischer Affinität nicht konstruieren darf.

Selbst im Falle, dass es sich um eine weitgehend irreversible Adsorption handelt (z. B. um die Verbindung von Kohlenoxyd und Hämoglobin), darf man von einem Adsorptionsvorgang sprechen. Denn Reversibilität ist keineswegs ein denknotwendiges Merkmal der Adsorption.

Es fragt sich nur, inwiefern es zweckmässig ist, mit derartigen Adsorptionsverbindungen Rechnungen im Sinne von Euler und Svanberg und anderen Forschern vorzunehmen.

Denn, verdankt die Giftigkeit des Anilins seinen basischen Eigenschaften, so wird man erstaunen, dass Hydroxylamin z. B. ein schwaches Gift für Saccharase ist, während es für Katalase ein sehr starkes Gift darstellt ; Anilin ist dagegen für Katalase wenig giftig. Und man erkennt, dass die Selektivität bei den Adsorptionsvorgängen stärker ausgesprochen ist, als bei chemischen Verbindungen.

Richtiger wäre somit, nicht von Identität zwischen der Adsorptionsfähigkeit und der Fähigkeit der chemischen Affinität, sondern von einer Analogie zu sprechen.

Michaelis und Rona haben dies auch erkannt, indem sie betonen, dass bei der Kohle dort sich Adsorptionsvorgänge äussern, wo ihr chemische Affinität abgeht.

Man darf somit rein formal die Adsorption so behandeln, als ob eine chemische Verbindung vorliegen würde, ohne aber die Adsorption mit der letzteren zu identifizieren, oder causal mit der letzteren zu verknüpfen.

Und man nähert sich jetzt dem Verständnis der Traube'schen Regel, denn auch bei der chemischen Affinität existiert neben Selektivität die nichtselektive Elektropolarität, und besonders die Gesetzmässigkeit der Vertikalreihe des periodischen Systems der Elemente : Die freie Energie von z. B. den Elementen Fl, Cl, Br, J in ihren Verbindungen mit Kalium weist denselben Gang auf, wie in ihren Verbindungen zum Natrium oder Magnesium, oder Calcium u. s. w., immer dieselben Jonenkonzentrationen vorausgesetzt. Und das ist ohne weiteres verständlich, da diese freien Energien sich additiv aus den freien Energien von z. B. Kalium und Chlor, resp. Kalium und Jod, u. s. w. zusammensetzen. Elektropolarität ist Nichtselektivität.

Und man erkennt, wie eine Theorie der Adsorptionskräfte — ich möchte sie Theorie der Selektivität der Adsorption bezeichnen —

aufgebaut werden soll : die TRAUBE'sche Regel muss in derselben als Spezialfall vorkommen, genau so, wie die Vertikalreihe des periodischen Systems einen Teil des ganzen Systems darstellt.

Ich möchte das vorliegende Problem folgendermassen formulieren : Wie lässt sich ausgehend aus dem elektropolaren Verhalten der chemischen Affinität in den einfachsten chemischen Verbindungen die Selektivität der chemischen Affinität beschreiben ?

Wird dieses Problem für die chemische Affinität gelöst, so kann man erwarten, dass wenigstens formal die Theorie der Adsorptionskräfte sich entwickeln lassen wird.

Bevor ich aber zur chemischen Affinität übergehe, will ich kurz die Arten der Selektivität des Adsorptionsvorganges schildern.

Es möge zuerst formuliert werden, was Nicht-Selektivität ist.

Die verschiedenen Adsorbentien sind unten mit A, A_1, A_2, A_3... und C_1, C_2, C_3... bezeichnet. Handelt es sich um einen und denselben Adsorbens A, demgegenüber die verschiedenen adsorbierten Stoffe eine Reihe zunehmender Adsorbierbarkeit : B_1, B_2, B_3, B_4, bilden, so kann der Beweis geführt werden, dass diese Reihenfolge dieselbe bleibt, wenn es sich um die Verdrängung des Stoffes C_1 oder C_2, oder C_3... u. s. w. aus demselben Adsorbens A handelt. Dieser Satz bildet auch den Ausdruck für die von H. v. EULER und V. ROHTMUND experimentell gefundene Regel der *flüssigen Lösungen*, wonach « die Reihenfolge der Salze, wenn man sie nach der Stärke ihrer vermindernden Wirkung auf die Löslichkeit ordnet, für die verschiedenen Nichtelektrolyte sehr annähernd die gleiche ist [1] » und REICHINSTEIN konnte deduktiv nachweisen, dass dieser Satz überall dort gilt, wo das Verdrängungsprinzip gültig ist [2].

Handelt es sich aber um zwei verschiedene Adsorbentien A_1 und A_2, so konstatiert man, dass die Reihenfolge derselben Stoffe B_1, B_2, B_3, B_4 für sie eine verschiedene ist, was für A_1 durch B_1 B_2 B_3 B_4 und für A_2 z. B. durch B_2 B_4 B_1 B_3 ausgedrückt werden mag, und der Kürze halber als die « *Reihenbedingung der Selektivität* » bezeichnet werden mag.

Es mögen weiter mit X_1 und X_2 die ceteris paritus von den Adsorbentien A_1 und A_2 adsorbierten Mengen des Stoffes B_1 und mit

[1] V. ROTHMUND, *Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung*. Leipzig, Verlag J. A. Barth, 1907, Seite 152

[2] D. REICHINSTEIN, *Z. Elektrochem.*, 33, 125 (1927).

X_3, X_4 die entsprechen den Grössen für den Stoff B_2 bezeichnet werden.

Die Erfahrung zeigt nun, dass $\frac{X_1}{X_2} \gtrless \frac{X_3}{X_4}$ sein kann. Diese Erfahrungstatsache möge der Kürze halber als « die *Verhältnisbedingung der Selektivität* » bezeichnet werden. Und man erkennt, dass wenn FREUNDLICH's Satz : » Die Adsorption eines gelösten Stoffes ist von der chemischen Natur des Adsorbens weitgehend unabhängig ; das Adsorbens wirkt nur durch die Vergrösserung der Oberfläche der Lösung », wenn dieser Satz richtig wäre, dann müsste $\frac{X_1}{X_2} = \frac{X_3}{X_4}$ gelten.

Schliesslich wird man unten sehen, dass auch bei homologen Reihen im Sinne der TRAUBE'schen Regel Fälle vorkommen, wo, die Reihenfolge in Bezug auf A_1 und A_2 eine verschiedene ist. Dies möge als « Selektivität höherer Ordnung » bezeichnet werden.

Das, was die Mediziner als die Erhöhung der *Parasitotropie* und Verminderung der *Organotropie* bezeichnen, ist nichts anderes, als eine starke Aenderung des $\frac{X_1}{X_2}$ — resp. $\frac{X_3}{X_4}$ — Wertes gemäss der Verhältnisbedingung der Selektivität : Man sucht die chemische Natur eines Ausgangsstoffes so zu verändern, dass seine Heildosis (d. h. diejenige Menge, die auf die Mikroorganismen bereits vergiftend wirkt, wird mit C bezeichnet) möglichst klein wird, und die höchstzulässige Dosis (d. h. die für das Tier bereits giftige Menge, wird mit T bezeichnet) sehr gross wird. Das Verhältnis C : T sucht man also sehr klein zu machen. *Die Erhöhung der Selektivität des Adsorptionsvorganges ist somit ein leitendes Prinzip der Chemotherapie der bakteriellen Erkrankungen.*

Arsenophenylglycin — das wirksamste Mittel gegen die Trypanosen ist ohne Wirkung auf Spirillosen und experimentelle Syphilis, während Salvarsan (eines der besten Mittel gegen Syphilis, unten wird davon die Rede sein) ist weniger wirksam gegen Trypanosen als Arsenophenylglycin und Atoxyl.

Salvarsan oder Arsenobenzol hat sich bei der Hühnerspirillose und bei der Syphilis als sehr wirksam gezeigt.

Während bei den ersten Mikroorganismen der C/T Wert des Atoxyls 1 /3 ist, kommt dem Salvarsan ein C /T Wert von 1 /33 zu.

Bei der Behandlung der NAGANA bei einer Maus mit « Bayer 205 » ist der C /T Wert 1 /300.

Es wurde weiter festgestellt, dass bei den Halogenderivaten des Naphtols : Monobromnaphtol, Dibromnaphthol, Tribromnaphtol

nimmt die Giftwirkung auf B. coli in der Reihenfolge zu : Monobromnaphtol, Tribromnaphtol, Dibromnaphtol ; dagegen für die Giftwirkung auf Staphylokokken und Diphtheriebakterien gilt die normale Reihe.

Von besonderem Interesse ist aber das Versagen der Traube'schen Regel bei einer gut ausgesprochenen homologen Reihe.

Hydrocuprein ist ein Derivat des Chinins ; es unterscheidet sich von dem letzteren dadurch, dass die Methylgruppe bei ihm fehlt und die doppelte Aethylenbindung ist durch Wasserstoff abgesättigt. An Stelle der Methylgruppe steht jetzt Wasserstoff (= Bestandteil der phenolischen OH Gruppe) der durch einen beliebigen Alkylrest ersetzt werden kann ; und so werden die Homologen Optochin, Eucupin und Vuzin mit den Alkylresten C_2H_5 -C_5H_{11}- und C_8H_{17} gebildet.

Für Diphtheriebakterien und Streptokokken ist die Reihenfolge der zunehmenden Wirksamkeit die normale :

Optochin, Eucupin, Vuzin.

Für Staphylokokken ist sie aber :

Optochin, Vuzin, Eucupin.

Für Pneumokokken ist sie schliesslich :

Vuzin, Eucupin, Optochin.

Optochin zeichnet sich hier durch eine sehr hohe selektive Giftwirkung aus ; um Pneumokokken in vitro zu töten, genügt eine Verdünnung von 1 : 1.000.000 !

Diese wichtigen Versuche von Morgenroth *führten weiter zu dem Resultat, dass bei noch höheren Homologen des Hydrocupreins die Giftwirkung für alle von ihm untersuchten Bakterienarten steil abnimmt.*

Bezeichnet man weiter die giftige Dosis für Pneumokokken mit C_1 und diejenige für Staphylokokken mit T_1 so ist der Wert für Eucupin 1 : 2, 5, während für Optochin ist $C_1 : T_1 = 1 : 800$! Und man erkennt den hohen Selektivitätsgrad des Optochins für Pneumokokken.

Ich gehe nun zur Schilderung des Alfred Werner's Problems von der Selektivität der chemischen Affinität über.

In seinem Buche « Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie » äusserte Alfred Werner die Ansicht, dass die chemische Affinität einen ausgesprochenen selektiven Charakter trägt.

Diese Selektivität wollte er so verstanden haben, dass z. B. einige Elemente eine besondere Neigung zur Bildung von Sulfiden

haben, während die anderen bevorzugt Nitridbildner sind. Als typische Sulfidbildner bezeichnete dieser Forscher die Elemente

Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As,
Ag, Cd, In, Sn, Sb,
Hg, Tl, Pb, Bi;

während die Nitridbildner sind (1):

Li, Be, B.
Mg, Al,
Ca, Sc, Ti, V;

Weiter lesen wir in diesem Buche: « Ferner ergibt sich der selektive Charakter der Affinität aus der Tatsache, dass in den einzelnen Gruppen des periodischen Systems die Affinität für bestimmte Elemente mit steigendem Atomgewicht und steigendem positiven Charakter nicht regelmässig wächst oder abnimmt. »

WERNER betonte, dass, weil die Elektroaffinität der Elementaratome nur quantitative Unterschiede kennt, und die Bindekraft für die Elektronen mit dem elektronegativen Charakter der Elementaratome wächst, die Selektivität der Anschauung widerspricht, dass die chemische Affinität nur durch den elektrochemischen Gegensatz geregelt werde und somit in erster Linie polarer Natur sei.

Man wird zuerst verlangen, dass der Begriff der Selektivität etwas präzisiert werden soll. Denn die WERNER'sche Schilderung kann dem Einwand begegnen, dass z. B. bei den Elementen der II. Gruppe des periodischen Systems der Elemente deswegen die einen (Zn, Cd, Hg) Sulfidbildner, und die anderen (Be, Mg, Ca) Nitridbildner sind,weil die erstern edlere Metalle als die letzteren sind, was sofort zu der Anschauung führen würde, dass die Selektivität sich durch den verschiedenen elektropositiven Charakter der Elemente begründen lässt und man wird geneigt sein nicht von qualitativ — selektiven Unterschiede in der Affinität der Elemente zu sprechen, sondern nur quantitativ verschiedene Eigenschaften zu unterscheiden.

(1) Von besonderem Interesse ist eine Feststellung, welche HERBERT MOTTIG in seiner bei MOLDENHAUER ausgeführten Dissertation in Darmstadt gemacht hat: während Be, Mg, Ca intensiv mit Stickstoff zu Nitrid reagieren, lassen sich im Gegensatz dazu die viel unedleren Metalle Natrium, Kalium, Rubidium und Caesium keineswegs mit Stickstoff zu Nitriden verbinden. Es entstehen dabei an Stelle der zu erwartenden Nitride die Azide.

Die Präzisierung des Begriffes der Selektivität verlangt somit die Selektivität zuerst bei zwei Elementen von gleichem elektro-negativen Charakter oder bei zwei solchen Elementen, die als Metalle betrachtet gleich edel sind, festzustellen ; und man kann sich leicht überzeugen, dass zwei Elemente, die als Metalle betrachtet gleich edel sind, in verschiedenen Gruppen des periodischen Systems der Elemente stehen müssen.

In der Zeichnung ist die VOLTA'sche Spannungsreihe einiger Elemente gegeben. Dabei ist die Ionenkonzentration des entsprechenden Elementes auf die Einheit bezogen : es handelt sich dabei um ein Grammol der entsprechenden, Ionen pro Liter. Diese Spannungsreihe ist gleichzeitig ein quantitativer Ausdruck der elektropolaren (= nicht selektiven) chemischen Affinität. So ist die Affinität des Zinkes zu Chlor in der Zeichnung durch die Linie gegeben, die wie man sie sieht, ca 2,1 Volt entspricht, dagegen beträgt die nichtselektive Affinität des Kupfers zu Chlor ca. ein Volt. Weiter lehrt diese quantitativ verzeichnete Spannungsreihe, dass die Affinität des Zinkes zu Chlor sich additiv aus den Affinitäten dieser Elemente zum Elektron zusammensetzt. Das oben aufgestellte Problem : *Vergleich der Selektivität bei zwei Elementen von gleicher elektropolaren* (= *nichtselektiven*) *chemischen Affinität* kann nur mit Hilfe einer Methode gelöst werden, die es erlauben würde, auch dort, wo die Normalpotentiale der direkten Messung unzugänglich sind, dieselben zu berechnen.

Eine solche Methode wird auch durch das Parametergesetz der Vertikalreihe [1] des periodischen Systems geliefert.

Wir nähern uns somit zur Lösung des Pröblems der Selektivität der chemischen Affinität, denn mit Hilfe des Parametergesetzes der Vertikalreihe des periodischen Systems gelang es u. a. festzustellen, dass Silber und Schwefel als Metalle betrachtet beinahe gleich edel sind. Andererseits wissen wir aber, dass Silber nur träge mit Sauerstoff reagiert, während Schwefel intensiv brennt, und die Bildungswärme von SO_2 aus den Elementen 69,3 und von SO_3 aus den Elementen 92,0 Kalorien beträgt [2].

Im Sinne von WERNER würde man hier von selektiver Natur der chemischen Affinität sprechen.

Ich will aber zuvor den Begriff Selektivität zergliedern.

[1] D. REICHINSTEIN, *Z. phys. Chemie*, **97**, 257 (1921).

[2] Wohlverstanden : nur beim Nullpunkt der absoluten Temperatur ist die Bildungswärme ein *genaues* Mass der Affinität.

Eine solche Selektivität, wie diejenige von Schwefel und Silber möge als Selektivität I bezeichnet werden. Dagegen WERNER's Behauptung, dass Selektivität bereits innerhalb einer Vertikalreihe des periodischen Systems anzutreffen ist, möge als Selektivität II bezeichnet werden.

Jetzt lässt sich verstehen, woher der Unterschied bei Silber und Schwefel in der Affinität zum Sauerstoff zustande kommt.

Wie nun schon oben erwähnt wurde, ist in der Zeichnung der VOLTA'schen Spannungsreihe die Ionenkonzentrationen auf 1 Grammol pro Liter bezogen. Würden wir aber die Affinität des Chlors zu Kupfer bei der Bedingung feststellen wollen, dass die negativen Chlorionen einerseits und die positiven Kupferionen anderseits in viel höheren Ionen-Konzentrationen vorliegen würdem, so würde aus Betrachtung der Zeichnung folgern, dass die Potentiale der Elemente sich einander nähern würden bis die Potentialdifferenz schliesslich den Wert Null erreichen würde : jetzt würde Kupfer mit Chlor nicht mehr chemisch reagieren. Die Richtung, in welcher die Elementen in der Zeichnung verzeichnet sind, gibt uns andererseits den Sinn der chemischen Reaktionen : während Kupfer oberhalb von Chlor steht, steht andererseits z. B. Silber unterhalb von Jod d. h. wenn wir eine galvanische Kette aus der Silberelektrode einerseits und der Jodelektrode andererseits zusammenstellen würden, so würde diese Kette uns elektrische Energie liefern, wobei sich nicht der Vorgang der Bildung von Silberionen und negativen Jodionen abspielen würde, sondern umgekehrt

$$Ag^{*} + J' + \rightarrow Ag + J$$

Zerbrechen wir jetzt dieses galvanische Element und treten dabei räumlich die Silberionen in Kontakt mit den Jodionen, so spielt sich dieser Vorgang nun mehr unmittelbar ab.

Andererseits wissen wir aber, dass Jod und Silber sich energisch chemisch vereinigen und es ist nun nicht schwer festzustellen, woher dieser Unterschied in der Richtung der chemischen Reaktion zustande kommt.[1]

Während bei Vereinigung von Jod und Silber zu Jodsilber und Auflösung des Josilbers in Wasser sich sehr geringe Konzentrationen von positiven Silberionen und negativen Jodionen ausbilden, handelt es sich bei den Bedingungen der Kette : Ag /1 Grammol Ag*-Jonen /1 Grammol J' /J — Pt, wie man sieht, um hohe Ionenkonzentrationen.

Man sieht, dass Schwefel deswegen weitgehender mit Sauerstoff als Silber reagiert, trotz dem gleichen edlen Zustand (als Metalle betrachtet) weil bei der Reaktion

$$2Ag + O + H_2O \rightarrow 2Ag^{\cdot} + 2OH'$$

relativ grosse Ag^{*} resp. OH' — Ionenkonzentrationen entstehen und im Wasser suspendiertes Ag_2O vermag z. B. aus Tetramethylammoniumjodid eine starke Base, nämlich die quaternäre Ammoniumbase abzuscheiden, während im Gleichgewichte

$$S^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 6OH' \rightleftarrows SO_3'' + 3H_2O$$

die Bindungskonstante

$$K_{20} = \frac{(S^{\cdot\cdot\cdot\cdot})\cdot(OH')^6}{(SO_3'')}$$

äusserst klein ist.

Um sich eine Vorstellung von diesen K_{20}-Wert zu machen, möchte vorausgeschickt werden, dass innerhalb einer Vertikalreihe des periodischen Systems diese Konstante mit wachsendem elektropositiven Charakter der Elemente stark zunimmt.

Ein noch so edles Metall z. B. Argon würde mit Sauerstoff energisch reagieren, wenn die entsprechende Bindungskonstante genügend kleinen Wert hätte.

Die *Selektivität I* lässt sich somit auf Unterschiede rein quantitativer Natur zurückführen, nämlich auf Unterschiede im Werte der Bindungskonstanten, welche in diesem Falle eine Funktion der Polaritätskonstante sind.

Berücksichtigt man weiter, dass auch bei Abwesenheit des Lösungsmittels Schwefel mit Sauerstoff sich energisch vereinigt, nämlich zu gasförmigen SO_2, so kann der folgende allgemeine Schluss gezogen werden : *Bei festen und gasformigen zusammengesetzten Stoffen existiert eine chemische Konstante, welche eine einfache Funktion der entsprechenden elektrolytischen Bindungskonstante darstellt, die wir im Falle einer Reaktion bei Gegenwart eines Lösungsmittels erhalten würden.*

Was ist nun *Selektivität II* ? Es soll uns z. B. gelingen die Affinität von Chlor zu Sauerstoff in $HClO_3$ festzustellen ohne dass wir von den Gestzmässigkeiten zwischen Affinität und Bindungskonstante Kenntnis erhalten. Dagegen soll uns gleichzeitig die gegenseitige Stellung von Chlor und Jod (als Metalle betrachtet) in der Spannungsreihe bekannt sein, dann würden wir erwarten (bei bekanntem

Affinitätswert $Cl_2 + O_2$), dass J_2 heftig in O_2 Atm. verbrennen würde. Wir verstehen aber den tatsächlichen Affinitätswert von Jod zu Sauerstoff wenn wir bedenken, dass die wachsende Bindungskonstante in der Richtung Cl_2, Br_2, J_2 die gleichfalls in dieser Richtung zunehmende Affinität dieser Elemente zu Sauerstoff kompensiert.

Selektivität II lässt sich somit auf Unterschiede rein quantitativer Natur zurückführen, darin bestehend, dass in einer Vertikalreihe des periodischen Systems die Affinität zu Sauerstoff nicht entsprechend dem wachsenden positiven Charakter zunimmt, weil gleichzeitig die entsprechende Bindungskonstante zunimmt, die die Affinität zu Sauerstoff kompensiert.

Und es ergibt sich zuerstein wichtiges Resultat für den Adsorptionsvorgang : Eine mitunter anzutreffende Abweichung von der elektropolaren Adsorptionsregel von MICHAELIS und RONA braucht uns nicht befremden, denn dieselbe findet in dem Wert der Bindungskonstante vom Typus K_{20} ihre Erklärung.

Weiter ergibt sich aus Betrachtung der Zeichnung, dass die freie Energie des Silbers zu Chlor bei Gegenwart von z. B. 0,1 n. Cl′ — Ionen-Konzentration durch die algebraische Summe dargestellt werden kann, die sich aus den Normalpotentialen von Silber und Chlor, und aus der Konzentrationskette

$$\text{Ag} \;\; 1 \text{ molare Ag}^* - \text{Konz}/\,0{,}1 \text{ n. KCl} - \text{AgCl} \;\; \text{Ag}$$

deren Potentialdifferenz mit Ex_1 bezeichnet werden mag, zusammensetzt.

Für Ex_1 gilt :

$$\mathcal{E}_{x_1} = \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{(Ag^*)_{AgCl}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{(Cl')}{K_x}$$

Hier ist (Ag^*) AgCl — die Silberionenkonzentration der rechten Seite der Konzentrationskette und $Kx = (Ag^*).(Cl')$ — das Löslichkeitsprodukt des Chlorsilbers.

Ex_1 ist somit eine Funktion von Kx.

Man betrachte jetzt eine folgende Analogie :

Die Adsorption der drei Stoffe B, C und D durch den Adsorbens A möge durch die chemische Reaktion zwischen Silber und Cl_2 resp. Br_2, resp. J_2 verbildlicht werden und es folgt für die freien Energien dieser Vorgänge :

$$\mathcal{E}_1 = {}_0\varepsilon hk\text{Ag} + {}_0\varepsilon ha\text{Cl} + F_1(K_{x_1})$$
$$\mathcal{E}_2 = {}_0\varepsilon hk\text{Ag} + {}_0\varepsilon ha\text{Br} + F_2(K_{x_2})$$
$$\mathcal{E}_3 = {}_0\varepsilon hk\text{Ag} + {}_0\varepsilon ha\text{J} + F_3(K_{x_3})$$

Die ersten zwei Glieder dieser Gleichungen sind die Normalpotentiale von Silber und Chlor (resp. Brom, resp. Jod) und sind nicht selektiver Natur ; das dritte Glied ist eine Funktion des Löslichkeitsproduktes des Chlorsilbers (resp. des Bromsilbers, resp. des Jodsilbers) ; *diese Funktion hängt selektiv von der chemischen Affinität der betreffenden Ionen ab.*

Und jetzt ist es nicht schwer die Frage zu beantworten : was ist die TRAUBE'sche Regel ?

Damit dieselbe stattfindet müssen entweder die Grössen F_1, F_2 und F_3 einander gleich sein, oder neben dem Gang, den $_0\varepsilon$haCl, $_0\varepsilon$haBr und $_0\varepsilon$haJ aufweisen mögen, verschwinden (1).

Und in der Tat existiert auch ein solcher Gang bei einer homologen Reihe : die Bildungswärme ihrer Glieder trägt einen durchaus additiven Charakter.

Man erkennt die grosse Tragweite der chemischen Theorie der Adsorption. Und wenn FREUNDLICH sagt, dass die molekular-kinetische Theorie der Adsorption « im günstigen Fall viel weiter führt », als die thermodynamische Theorie (2), so rührt es daher, dass er lediglich die Thermodynamik der Grenzflächenspannung in Betracht zieht ; im Gegenzatz dazu führt die Thermodynamik der Adsorptionskraft sofort bei der Anwendung der VAN T'HOFF'schen Gleichungen der chemischen Affinität zur Formulierung des Adsorptionsgleichgewichtes und mit Hilfe der VAN T'HOFF'schen Reaktionsisochore zur Aenderung des Adsorptionsgleichgewichtes mit der Temperatur als Funktion der Adsorptionswärme.

Auch führt die chemische Theorie der Adsorption zu derselben Adsorptionsisotherme, die die Verdrängungstheorie liefert.

Man bedenke : die Verdrängungstheorie ist eine Lösungstheorie ; sie bewegt sich in derselben erkenntnistheoretischen Fläche wie die Theorie der Lösungen, indem sie den Adsorptionsraum als ein Lösungsmittel, und die adsorbierten Stoffe als die gelösten Stoffe betrachtet ; sie interpretiert die Selektivität der Adsorption durch spezifische Verteilungskoeffizienten von höchst individueller Natur und dadurch kommt sie dem BANCROFT'schen Standpunkt der Selektivität der Fermentwirkung nahe ; ihre Thermodynamik ist diejenige eines Verteilungskoeffizienten (3) (er ist ja ein Gleich-

(1) Im speziellen Falle von AgCl und AgJ ergeben die entsprechenden F-Grössen ebenfalls einen Gang; vide *Wilhelm Ostwald's* Tabelle im Lehrbuch der Elektrochemie von *M. Le Blanc*, 10 Aufl. 1922 Seite 215.

(2) *Freundlich*, Kapillarchemie, 2 Aufl. 1922 Seite 317

(3) Vgl. z. B. die Anwendung der Reaktionsisochore auf den Vorgang der Auflösung von Gasen : NERNST, *Theoristiche Chemie*, 5, Aufl, 1907, Seite 652.

gewichtskoeffizient) ; sie stützt sich auf die Gesetze der flüssigen Lösungen, nämlich auf das RAOULT'sche Gesetz und aud den Vorgang der Löslichkeitserniederung der flüssigen Lösungen ; sie ist die allgemeinste Theorie der Adsorption, weil sie den Übergang zur Dynamik des Adsorptionsvorgangs liefert ; sie verknüpft weiter die festen Stoffe mit den flüssigen Lösungen auf demselben Wege, wie VAN T'HOFF die flüssigen Lösungen mit den Gasen verknüpfte [1] ; die chemische Theorie der Adsorption deckt nun gewissermassen den chemischen Mechanismus der Verdrängungstheorie auf, wenn man sich so ausdrücken darf ; sie übersetzt sozusagen die Lösungstheorie in die Sprache der chemischen Affinität. Dementsprechend muss ein Verteilungskoeffizient der Verdrängungstheorie der Dissoziationskonstante der chemischen Theorie entsprechen.

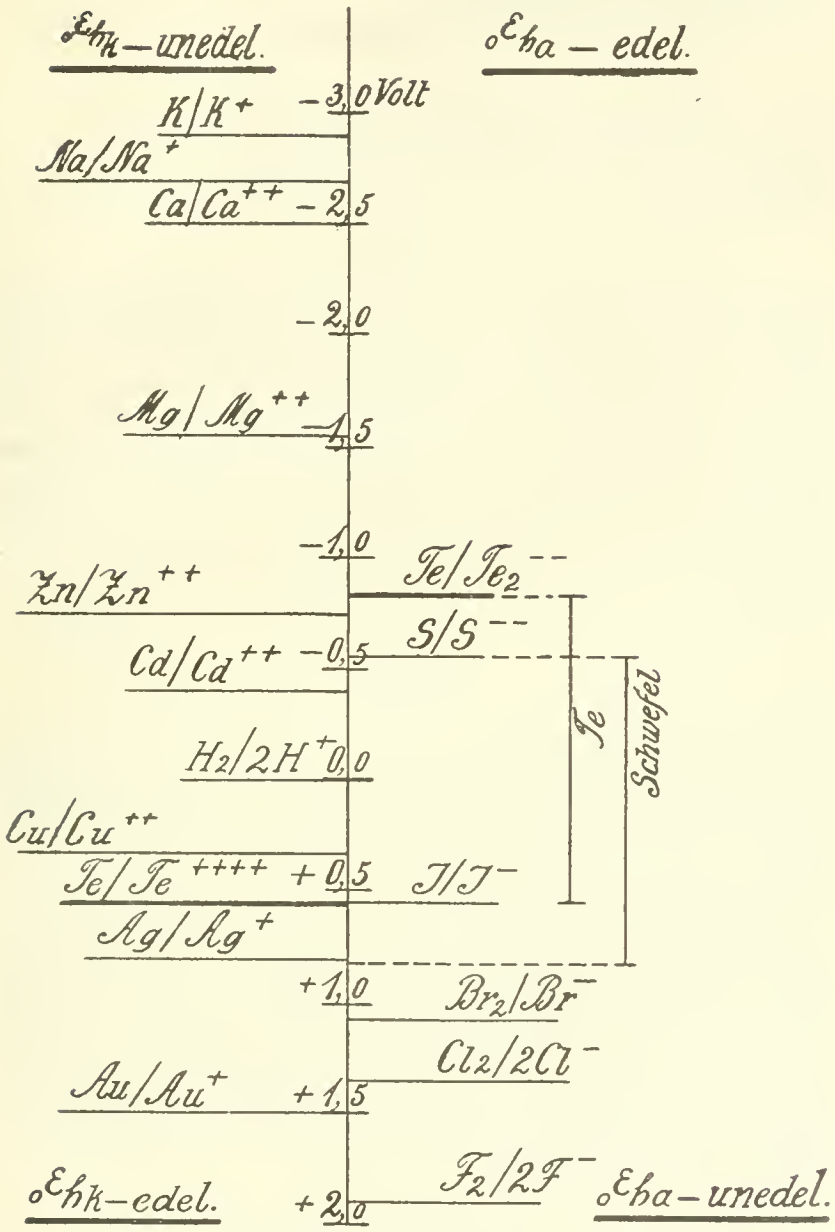
Geht man aber zu Berechnungen des Adsorptionsvorganges mit Hilfe der Gesetze der chemischen Affinität über, z. B. mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes, so muss in erster Linie in Betracht gezogen werden, dass zwischen Adsorptionsverbindungen einerseits und chemischen Verbindungen andererseits nur eine Analogie und nicht Identität besteht ; handelt es sich z. B. um die Adsorption eines Gases seitens eines festen Adsorbens, so können dafür keineswegs die Gesetze eines konkreten chemischen Vorganges geltend gemacht werden, bei welchem ein fester Stoff in ein Gas und einen anderen festen Stoff dissoziiert (= vollständiges heterogenes Gleichgewicht einer konkreten chemischen Verbindung).

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf Adsorptionsvorgänge kann somit nur mit Hilfe einer Fiktion geschehen :

DIE FIKTION : *Die Valenzen des festen Adsorbens A (deren Summe mit a bezeichnet werden mag) mögen homogen in der Raumeinheit desselben Raumes verteilt gedacht werden, in welchem sich der adsorbierte Stoff mit der Konzentration Z befindet.*

Dann ist a — die « Konzentration » des Adsorbens ; x — die gebundene Menge Valenzen — stellt die « Konzentration des gebundenen Teiles » und (a-x) — die « Konzentration des freien Teiles » Adsorbens dar. Diese Konzentrationen mögen zweckmässig in der Konzentrationseinheit des adsorbierten Stoffes ausgedrückt werden. Dann ist x gleichzeitig die Konzentration der Adsorptionsverbindung ; dieser Zahl ist auch die adsorbierte Stoffmenge proportional ; die letztere möge praktisch so klein sein, dass durch die erfolgte

[1] REICHINSTEIN, *Z. Elektrochem.*, 33, 459 (1927).


ε_{hk} – unedel.
$_0\varepsilon_{ha}$ – edel.
K/K+ −3,0 Volt
Na/Na+
Ca/Ca++ −2,5
−2,0
Mg/Mg++ −1,5
−1,0
Zn/Zn++
Te/Te2--
S/S--
Cd/Cd++ −0,5
H2/2H+ 0,0
Cu/Cu++
Te/Te++++ +0,5
J/J−
Ag/Ag+
+1,0
Br2/Br−
Cl2/2Cl−
Au/Au+ +1,5
F2/2F−
$_0\varepsilon_{hk}$ – edel.
+2,0
$_0\varepsilon_{ha}$ – unedel.
Te
Schwefel

Adsorption die ursprüngliche Konzentration des Adsorptivs Z praktisch ohne Aenderung blieb.

Und es folgt nach dem Massenwirkungsgesetz :

$$\frac{(a - x) \cdot Z}{x} = K_0$$

wo K_0 — die Gleichgewichtskonstante darstellt.

Somit ist :

$$x = a \frac{Z}{Z + K_0}.$$

Diese Gleichung liefert nun die adsorbierte Stoffmenge als Funktion der Konzentration des Aussenraumes(= Adsorptionsisotherme) und ist formal mit der entsprechenden Gleichung der Verdrängungstheorie identisch. Die Massenwirkungskonstante K_0 stellt die selektive Konstante des Adsorptionsvorganges dar [1]. Die statische Lösungstheorie der Adsorption (= statische Verdrängungstheorie) interpretiert sie als einen spezifischen Verteilungskoeffizienten, während die dynamische Verdrängungstheorie dieselbe als einen spezifischen Geschwindigkeitskoeffizienten darstellt.

DISCUSSION

M. Baur. — L'adsorption est soumise à la loi des masses ; il faut bien que l'on introduise la masse active de l'adsorbant comme variable et non pas comme constante, tandis que ordinairement le solide est traité comme phase de masse active constante. L'auteur fait-il une hypothèse semblable ?

M. Reichinstein. — Comme il est dit dans ma communication, la masse active de l'adsorption ne fonctionne pas selon une constante, mais seulement jusqu'à une certaine limite ; ceci n'est pas une hypothèse mais une évidence ; pour plus de clarté, je ferai encore remarquer que ce que je désigne par « concentration de l'adsorbant » n'est pas identique à la masse active de la loi des masses. Cette dernière fonctionne ici comme concentration variable de la partie prisonnière et comme concentration variable de la partie libre de l'adsorbant.

[1] Vgl. Reichinstein, *Z. anorg. allgem. Ch*, **168**, 193 (1927).

ÉTUDE, AU MOYEN DES RAYONS X DES PHÉNOMÈNES D'ORIENTATION MOLÉCULAIRE DANS LES COMPOSÉS ORGANIQUES

PAR M.

Jean-J. TRILLAT (Paris)

RÉSUMÉ. — L'étude de l'orientation des molécules à longue chaîne, au moyen de la spectrographie par les Rayons X, a conduit aux conclusions suivantes :

1) Par fusion ou par simple pression, les molécules à longue chaîne s'orientent sur des supports tels que verre, métaux ou eau : en général, les terminaisons actives se placent en face du support, la molécule se redressant à peu près perpendiculairement à la surface de contact : Il se forme ainsi une série d'assises stratifiées, mono ou bimoléculaires, sur une épaisseur qui peut être assez considérable.

2) L'orientation peut être influencée par diverses conditions : état physique du support, sa nature, sa réaction (acide ou basique) la température, la pureté, les phénomènes de polymorphisme.

3) L'épaisseur des couches mono ou bimoléculaires peut-être mesurée aisément par la formule de BRAGG ; il est ainsi possible de calculer approximativement la longueur des molécules, celle-ci variant d'une façon linéaire avec le nombre d'atomes de carbone.

4) Il est possible de faire ainsi des analyses chimiques (mélanges de graisses, cires, etc.), de déterminer la formule d'un composé, la position d'une fonction cétone, etc., ainsi que de suivre les transformations dues à l'oxydation des doubles liaisons, à la fixation de Cl, Br, etc.

Une nouvelle méthode, due à l'auteur a permis d'étudier les surfaces de séparation d'un liquide ou d'un solide, avec l'air, ainsi que les surfaces de séparation entre deux phases, liquide-liquide

ou liquide-solide. Ce nouveau moyen d'investigation par les rayons X a permis d'établir jusqu'ici les points suivants :

1) L'orientation des corps à longue chaîne a lieu également sur un métal à l'état liquide (mercure), et cela malgré l'agitation moléculaire due à l'accroissement de température.

2) Il est possible de mettre en évidence sur les clichés les phénomènes dus uniquement à l'orientation, ainsi que ceux provenant d'une répartition isotrope.

3) Les couches orientées par le mercure obtenues aussi bien par l'action d'un acide gras liquide que d'un acide gras solide, sont parallèles à la surface du métal, même si celui-ci affecte la forme d'une goutte.

4) L'épaisseur des couches, c'est-à-dire la longueur des molécules des sels métalliques, varie aussi linéairement avec le nombre d'atomes de carbone.

5) La surface extérieure d'un acide gras ou d'une graisse fondue, puis refroidie, est également orientée au contact de l'air ; mais ici l'orientation est inverse de ce qu'elle est au contact du support, ce qui explique qu'une des faces est susceptible d'être mouillée par l'eau, et l'autre non.

6) L'état de la surface d'un liquide a été étudié par cette méthode ; il semble que la surface de séparation air-liquide présente une orientation générale des molécules, qui se détruit progressivement à mesure que l'on pénètre à l'intérieur du liquide. Il a été possible de faire des mesures approchées de la longueur des molécules dans l'état liquide.

7) Il semble que l'orientation superficielle soit un phénomène très général, et d'une très haute importance pour l'adsorption, les réactions de contact, la tension superficielle, les phénomènes biologiques.

8) L'étude de certains composés à longue chaîne, solides ou fondus, a montré que la surface extérieure pouvait être parfaitement stratifiée et donner lieu à des spectres intenses d'orientation, d'autant meilleurs que la température est plus élevée, et cela malgré l'état liquide. Le spectre cristallin obtenu à l'état liquide est différent de celui de l'état solide (Oléate de plomb).

9) La même méthode pourra être appliquée à l'examen d'un grand nombre de phénomènes superficiels.

INTRODUCTION

L'étude de l'orientation des molécules a, depuis un certain nombre d'années, retenu l'attention d'un assez grand nombre de

chercheurs ; l'importance considérable de cette question justifie en effet amplement que l'on s'y attache. Nous savons maintenant en effet que les phénomènes superficiels, ainsi que les phénomènes d'adsorption et peut-être de catalyse, sont liés à l'orientation des molécules ; bien d'autres propriétés des corps, telles que la résistance mécanique, la plasticité, et même certaines propriétés chimiques comme la fixation de la teinture, en dépendent aussi d'une façon assez directe.

Tout moyen d'étude permettant de suivre, de mettre en évidence ou de contrôler la façon dont peuvent se disposer les molécules présente donc un grand intérêt; il en existe actuellement un certain nombre, tels que les étalements en couche mince suivant la méthode de LANGMUIR, MARCELIN, ADAM, etc., tels que l'emploi du microscope polarisant ou enfin des Rayons X. C'est sur cette dernière méthode d'investigation que nous insisterons seulement ici.

Dans cet exposé, nous laisserons de côté les si remarquables recherches sur l'orientation des cristaux dans les métaux ou dans les fibres, recherches dûes en premier lieu à POLANYI, et continuées ensuite par HERZOG, MARK, WEISSENBERG, et bien d'autres, pour décrire seulement les phénomènes d'orientation observés avec les composés organiques à longue chaîne d'atomes de carbone.

Dans une 1re partie, nous résumerons les résultats antérieurs relatifs aux phénomènes d'orientation qui se produisent au contact de ces derniers corps et de divers supports, ainsi que les applications qui en découlent ; dans une 2e partie, nous décrirons une nouvelle méthode d'investigation des surfaces à l'aide des Rayons X et les conclusions que l'on en peut tirer sur les orientations superficielles qui se produisent à l'interface d'un composé organique et de l'air ou du mercure.

PREMIÈRE PARTIE

ORIENTATIONS AU CONTACT DE SUPPORTS DIVERS (MÉTHODE DU CRISTAL TOURNANT)

Les travaux bien connus de MÜLLER, SHEARER, PIPER, GIBBS, etc., ont montré que de nombreux corps organiques à longue chaîne (acides gras, carbures, alcools, cétones, etc.), fondus ou pressés sur du verre, s'orientent de façon à présenter aux Rayons X une série de plans réticulaires à grande équidistance, parallèles à la lame de

verre. La méthode du cristal tournant, consistant à faire pivoter la lame de verre et le corps pressé à sa surface autour d'un axe vertical, devant une fente verticale en plomb délimitant un faisceau de Rayons X monochromatiques, permet d'enregistrer photographiquement les spectres de ces préparations.

L'étude de ces spectres montre que les équidistances observées croissent régulièrement avec le nombre des CH^2 de la chaîne et peuvent servir à caractériser ces substances.

Il y a trois années, nous avons eu l'occasion, au laboratoire de Mr M. de Broglie, de reprendre ces travaux et d'étudier d'une part le côté physique de la question, c'est-à-dire les facteurs qui influent sur l'orientation, et d'autre part le côté chimique, c'est-à-dire l'étude de nouvelles séries, de mélanges, etc. (1).

a) **Etude physique de l'orientation.** — Nous avons étudié l'action d'orientation du verre, des cristaux, des corps amorphes, des métaux et de l'eau sur les acides gras saturés ; l'orientation était obtenue par fusion de la substance ou par évaporation d'une alcoolique, solution dans des conditions bien déterminées de façon à éviter le polymorphisme. Les résultats obtenus peuvent se résumer de la façon suivante :

Verre. — Les facteurs qui ont la plus grosse influence sur l'orientation sont d'abord la basicité ou l'acidité de la lame. La basicité naturelle du verre favorise l'orientation des acides gras, l'acidité entretenue artificiellement la contrarie.

L'épaisseur de la couche d'acide joue également un rôle : l'orientation étant localisée dans les premières assises ne se fait plus sentir après une certaine épaisseur, d'où différences dans les spectres obtenus. La vitesse de cristallisation, si elle est trop grande, empêche l'orientation des microcristaux et par suite des molécules, qui sont alors figées et immobilisées au hasard, en donnant une structure microcristalline confuse.

Cristaux et corps amorphes. — Si, au lieu de verre, on emploie des cristaux ou des corps amorphes comme support à l'acide gras, on constate aussi des différences suivant la nature chimique du support : c'est ainsi que le quartz, dont la surface est acide, n'oriente pas ces substances. Ainsi une affinité chimique entre l'acide et le support favorise l'étalement en feuillets stratifiés et l'orientation

(1) J. J. Trillat, *Ann. Phys.*, (1926).

des molécules : c'est ce qui est confirmé par l'étude de l'action des métaux.

Métaux. — On obtient ici des résultats très intéressants. On observe en effet, en plus du spectre de l'acide en excès, un spectre nouveau caractérisant le sel formé au contact de la lame et qui s'est aussi orienté. La réaction chimique entre le métal et l'acide a donc donné lieu à des couches parfaitement orientées ; la méthode permet d'avoir des renseignements sur la structure des savons, l'affinité d'un acide pour un métal ; elle permet en outre l'étude des acides liquides à la température ordinaire, tels que l'acide acétique, butyrique, etc, par la simple spectrographie de la couche d'attaque formée.

Eau. — En fondant simplement une couche d'acide gras au contact de l'eau, et en prenant ensuite des spectrographies par transmission et par réflexion, nous avons pu montrer d'une façon certaine la polarisation des molécules au contact de l'eau : les groupes COOH terminaux sont attirés par l'eau et tapissent la surface en contact avec le liquide, ce qui explique pourquoi cette face est mouillée et retient l'eau, comme l'avait observé autrefois Devaux. Ce résultat apporte donc une confirmation directe aux expériences de Langmuir.

L'interprétation des spectres des corps organiques à longue chaîne ne peut être développée ici ; qu'il nous suffise de rappeler que la considération des intensités des différents ordres sont un moyen de connaître la façon dont se groupent les molécules ; en particulier, nous avons montré que les acides gras forment des couches ou stratifications d'égale épaisseur, comprenant deux molécules opposées par leurs CH^3 ; au contact du verre, des métaux ou de l'eau, les groupes terminaux actifs COOH s'enracinent dans le support, et le reste de la molécule se place perpendiculairement ou obliquement à la surface, de sorte que les petits cristaux prismatiques se rangent parallèlement les uns à côté des autres, avec leurs faces terminales parallèles à la surface du support.

Il en est ainsi pour tous les corps possédant un groupe actif, qui forment des couches bimoléculaires. Au contraire, les carbures saturés, qui n'ont pas de groupe actif, les diacides saturés, ayant un groupe actif à chaque extrémité, les sels métalliques divalents ne comportent qu'une seule molécule par couche.

La structure des chaînes carbonées, dans lesquelles les atomes

de carbone sont placés en zig-zags réguliers, a pu être ainsi établie ; la structure complète des cristaux d'acides gras vient d'être réalisés grâce aux beaux travaux de MEYER, MARK et MÜLLER (1).

Nous devons signaler enfin que l'obtention de préparations à très grande distance réticulaire et possédant un bon pouvoir réflecteur, ce qui est le cas des sels de plomb des acides gras, a permis à M. DAUVILLIER (2) de réaliser une jonction spectrographique directe entre les Rayons X et l'extrême ultra-violet.

b) **Etude chimique de l'orientation.** — Les acides gras saturés nous ont fourni, moyennant certaines précautions, des spectres très fins permettant des mesures précises; ces mesures ont pu être étendues jusqu'aux acides à poids moléculaire très élevé (C^{25} — C^{27} — C^{31} — C^{32}) et elles ont montré que les acides pairs et impairs étaient représentés par deux droites distinctes, ce qui concorde avec les différences physiques et chimiques existant entre les deux séries. L'accroissement de la distance réticulaire par atome de carbone est de 1,07 Å pour la série pair, et de 1,22 Å pour la série impaire. Les diacides saturés se comportent d'une façon analogue, ainsi qu'une quantité d'autres corps à longue chaîne.

Il faut faire cependant une mention spéciale pour les sels métalliques des acides gras, car, nous aurons à y revenir plus loin. Leurs spectres, notamment ceux obtenus par action de l'acide sur une lame de plomb, sont remarquablement intenses et caractérisent à la fois le métal et l'acide employé : la variation de la longueur de la chaîne en fonction du nombre des CH^2 est très régulière, et nous avons pu la vérifier depuis l'acide acétique jusqu'à l'acide en C^{32}, ce qui a donné l'occasion de mesurer les plus grandes distances réticulaires observées jusqu'ici, et qui peuvent aller jusqu'à 92 Å. L'emploi de ces spectres nous a permis également de vérifier très rapidement, avec un double contrôle, les formules de certains acides et établir la constitution de quelques autres, comme l'acide margarique (C^{16} + C^{18}), l'acide daturique (C^{17}) etc... D'autres corps, comme les graisses, les cires, les paraffines, la lécithine, la cholesterine se laissent ainsi facilement étudier et donnent des spectres qui peuvent être utiles pour la recherche de leur structure, ainsi que pour l'analyse et l'identification.

Enfin, pour la première fois, nous avons pu réussir à suivre par

(1) Voir MEYER, *Z. Angew. Chem.*, 1928, n° 34.
(2) DAUVILLIER, *J. Phys., radium*, janvier 1927.

la spectrographie X des réactions chimiques, comme l'oxydation des acides gras non saturés au contact du plomb : on obtient ainsi divers spectres dont les raies varient d'une façon discontinue à mesure que la couche d'attaque s'oxyde et devient de plus en plus épaisse. Enfin, nous signalerons que ces phénomènes d'orientation sont en rapport très intime avec la *lubrification* ; en effet, l'onctuosité des huiles ou graisses de graissage a pour origine une formation de feuillets glissant les uns sur les autres avec un frottement très faible ; comme l'on connaît maintenant les corps qui se prêtent particulièrement à revêtir cette forme, on peut ainsi améliorer la lubrification dans de nombreux cas. C'est par le frottement des pièces en mouvement que l'huile ou la graisse s'orientent en prenant cette formation, qui est en quelque sorte un moyen de défense pour ces corps, afin de résister à l'écrasement ; pour que le lubrifiant ne tende pas à s'échapper sous l'influence de cette pression, il faut qu'il puisse s'enraciner, se fixer sur le métal : l'introduction de triglycérides ou d'acides gras dans la proportion de 1 à 2 % permet cela, comme nous l'avons montré tout à l'heure. Le métal est ainsi remplacé par des couches feuilletées et onctueuses, glissant les unes sur les autres, et le coefficient de frottement se trouve abaissé, ainsi que l'a constaté M. Woog dans ses belles expériences ; ces recherches montrent également pourquoi les huiles végétales ou animales, composées de triglycérides et d'acidesgras, sont plus onctueuses et graissent mieux que les huiles minérales à carbures saturés, et montrent l'intérêt qu'il y a, chaque fois que cela est possible, à mélanger ces deux catégories de lubrifiants.

DEUXIÈME PARTIE

Orientations superficielles ou interfaciales (Méthode de la goutte)

Dans cette seconde partie, nous étudierons plus spécialement la structure des surfaces solides ou liquides ou des interfaces de séparation entre deux phases, au moyen d'une méthode spéciale de spectrographie X.

Les nombreux travaux effectués sur l'orientation des corps

organiques à longue chaîne ont montré qu'il était d'un grand intérêt de pouvoir étudier les régions de séparation entre ces corps et les surfaces qui les orientent (verre-métal-eau, etc.) ; dans la plupart des cas, la méthode du cristal tournant permet d'explorer ces domaines où se manifestent les phénomènes d'orientation. Il serait évidemment d'un intérêt encore plus grand de pouvoir étudier les surfaces de séparation liquide-air, solide-air, ou liquide-liquide, puisque tout fait prévoir que ces surfaces sont aussi le siège de discontinuités en rapport avec l'adsorption, la tension superficielle et peut être la catalyse. C'est pour répondre à cette question que j'ai utilisé une méthode basée sur le principe suivant :

On sait que la méthode du cristal tournant nécessite une rotation du cristal afin d'obtenir successivement divers angles d'incidence du pinceau de Rayons X, sur la surface plane ; si, au lieu de cette surface plane, on disposait de cristaux courbés, on obtiendrait automatiquement, et sans rotation, l'ensemble des raies de diffraction correspondant aux réflexions sur une famille de plans réticulaires. C'est ce qui a été obtenu notamment par M. de Broglie avec une feuille de mica courbée. Si, au lieu d'une surface cristalline courbe, on considère une surface obtenue en déposant une goutte liquide sur un plan, et une fente collimatrice horizontale, la forme de la goutte permettra, par sa courbure même, l'obtention d'angles δ entre la surface et les faisceau, variant entre 0^0 et une valeur déterminée par l'angle de raccordement. Si donc la surface ainsi obtenue présente des phénomènes d'orientation moléculaire sur une certaine épaisseur, il est à prévoir que l'on obtiendra ainsi des spectres de diffraction, sans avoir à déplacer ou à faire tourner ni le tube à Rayons X, ni la goutte.

La méthode peut évidemment s'appliquer aussi au cas d'une goutte solidifiée obtenue par refroidissement, ou au cas d'une goutte solide ou liquide surmontée d'une couche liquide capable de l'envelopper.

C'est ce que j'ai constaté dans de nombreuses expériences qui ont porté sur les cas envisagés plus haut.

La figure 1 représente un schéma de l'appareil ; celui-ci comporte un collimateur percé d'une fente horizontale, ainsi qu'une série de cupules interchangeables de diamètres et de natures différents. Deux écrans réglables en plomb permettent d'éliminer le faisceau direct. Le porte-châssis coulisse sur un banc gradué ; enfin, une résistance étalonnée permet de chauffer la cupule et la substance qu'elle contient, à une température déterminée.

Le réglage est obtenu très aisément en élevant la goutte et la cupule qui la supporte de façon à couper en deux le faisceau horizontal de rayons X ; les essais ont montré que le centre de la goutte pouvait être pris comme origine des distances, avec une très bonne approximation.

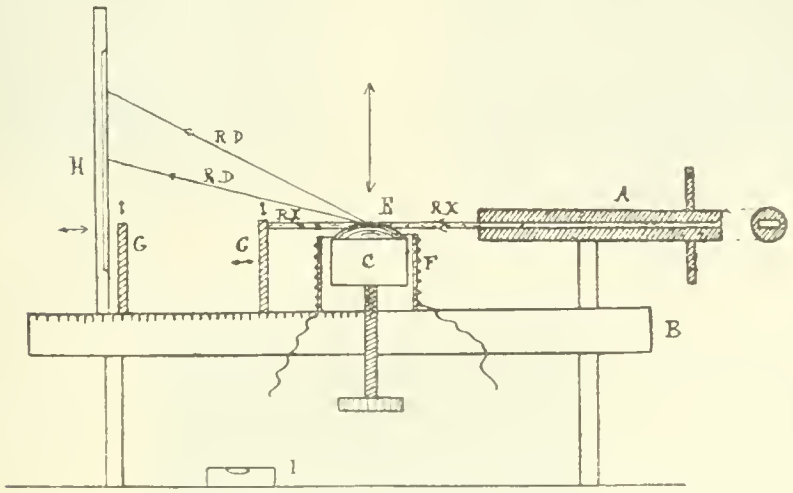


Fig. 1. — Schéma de l'appareil.

A, Collimateur avec fente horizontale.
B, Châssis gradué sur lequel coulissent les diverses pièces de l'appareil
C, Cupule (Fe, Cu, ébonite, etc.) de diamètre variable suivant les cas, mobile dans le sens vertical
E, Goutte étudiée.
F, Four électrique à résistance.
GG, Ecrans de plomb arrêtant le faisceau direct (mobiles verticalement et horizontalement)
H, Porte-film réglable.
I, Niveau à bulle.
RX, Rayons X directs.
RD, Rayons X diffractés.

Il est à noter que le même appareil peut servir à l'étude ordinaire des liquides, avec cet avantage qu'il n'est pas besoin d'enfermer celui -ci dans aucune enveloppe en verre : il suffit de placer une goutte sur une toute petite cupule, et de la faire traverser par un pinceau circulaire fourni par un collimateur spécial. De même, l'appareil peut être utilisé sans modifications par l'obtention de diagrammes de DEBYE-SHERRER.

A l'aide de dispositif, nous avons entrepris depuis une année un grand nombre de recherches, dont certaines ne sont pas encore terminées ; dans le présent travail, nous exposerons seulement les résultats obtenus relativement à l'orientation des acides gras par

le mercure, à la structure des couches de séparation solide-air des composés à longue chaîne, ainsi qu'à l'étude de corps présentant un état mésomorphe, non décelable au microscope polarisant.

1) Etude de l'orientation des Acides gras par le Mercure. — Les premières investigations ont eu pour but de compléter nos recherches antérieures sur l'orientation des acides gras par les métaux,en étudiant le cas du mercure. Pour cela, on dépose une large goutte de mercure dans la cupule de l'appareil ; sur cette goutte, on place une toute petite quantité d'acide gras liquide ou solide, et l'on chauffe légèrement pour activer l'attaque. A ce sujet, nous avons observé un fait assez curieux ; l'attaque ne se produit rapidement que si l'on a soin d'ajouter dans le mercure une trace infime de cuivre métallique : dans ces conditions, il se forme un amalgame qui, en diffusant au sein du métal, catalyse l'attaque pour l'acide gras en l'accélérant considérablement. La quantité ajoutée de cuivre est d'ailleurs trop faible pour donner lieu à une quantité de sel de cuivre visible à la spectrographie, comme nous nous en sommes assurés en opérant sur des couches de mercure attaquées par un acide gras, sans présence de cuivre, sur une cupule en fer ou en ébonite, par conséquent non amalgamable.

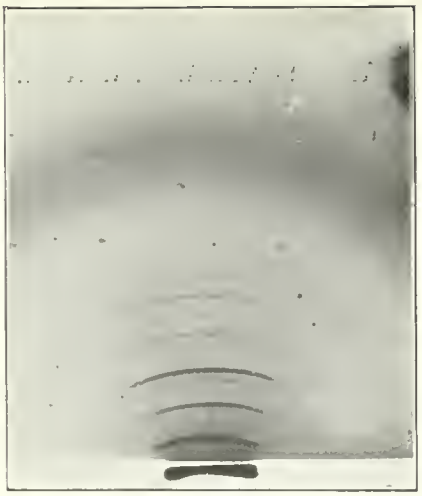
Dans ces conditions, le mercure se recouvre alors d'une pellicule de très faible épaisseur, souvent semi transparente, qui provient de l'action de l'acide sur le métal. Cette pellicule est surmontée d'une légère couche de l'acide en excès.

Les spectrographies furent prises en des temps variant entre une heure et une heure et demie, au moyen des rayons K du cuivre fournis par une ampoule Coolidge Siemens à fenêtre Lindemann, fonctionnant sous une tension constante de 40.000 volts avec un courant de 10 milliampères.

On constate alors que l'on obtient des spectres très intenses, dont quelques-uns sont représentés sur les clichés de la Planche I. Malgré l'état liquide du mercure, les couches d'attaque, sont parfaitement bien orientées, que l'acide soit liquide ou solide, ce qui montre la possibilité d'explorer la surface de séparation entre deux liquides ou un liquide et un solide capables de réagir l'un sur l'autre.

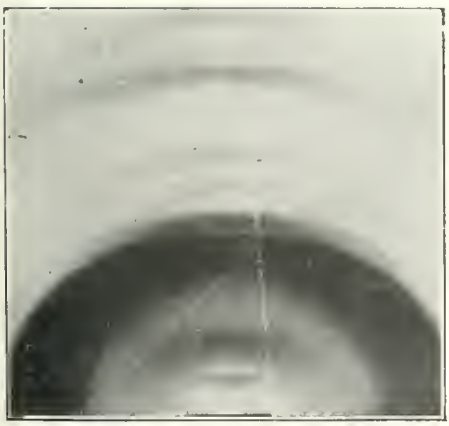
Structure des couches d'attaque. — Les spectres obtenus ont un aspect spécial qui les différencie de ceux obtenus par les méthodes courantes. Considérons d'abord en effet un spectre provenant de l'action d'un acide liquide à la température ordinaire, sur le mercure

1. — Hg + acide heptylique (C^7).



2. — Hg + acide nonylique (C^9).

3 — Hg + acide myristique (C^{14}).



4 — Acide palmitique (C^{16})
(intérieur de la goutte).

5. — Acide palmitique (C^{16})
surface de la goutte.

Orientation des Acides gras par le mercure.

(Clichés 1 et 2, Pl. I). Le diagramme montre une série de raies intenses, et parallèles à la surface libre du mercure figurée en projection radiographique dans le bas de la photographie ; ces raies sont donc courbées, mais ne sont nullement des arcs de cercle, comme cela se produirait dans le cas d'une isotropie statistique des particules diffractantes ou microcristaux de la couche d'attaque.

Elles s'interprètent immédiatement en observant qu'elles sont dûes à la réflexion sur une série de feuillets courbes emboîtant la goutte de mercure, feuillets d'égale épaisseur, sur lesquels se réfléchissent les rayons K du cuivre. Ces pellicules entourent la goutte même sur les bords, au point où la courbure de la goutte est maxima : en effet, il suffit d'élever un peu la préparation de façon à ce que le sommet de la goutte ne soit plus dans le faisceau de rayons X ; l'image de diffraction se réduit alors à des secteurs s'étalant latéralement (voir figure 2).

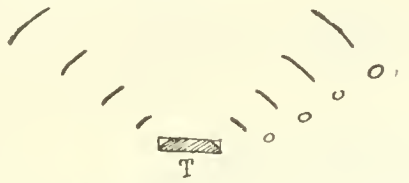


Fig 2. — Cas d'une goutte coupée (acide gras + Hg).

La goutte est hissée de façon à ce que le pinceau de Rayons X passe au-dessous de la surface libre.

T, Radiographie de la goutte.
O, Raies d'orientation, parallèles aux bords de la goutte.

Ces feuillets comprennent-ils une ou deux molécules du sel de mercure ? L'examen des intensités des divers ordres de réflexion, sur le même cliché que plus haut, ne permet pas de répondre immédiatement à la question : on voit en effet que les intensités décroissent avec le numéro d'ordre de la réflexion

Or, les sels formés dans les conditions de l'expérience sont très vraisemblablement des sels mercureux, car ils apparaissent en présence d'un grand excès de mercure ; dans ces conditions, le radical acide vient s'implanter à la surface du métal en s'y combinant, et le reste de la chaîne se dresse verticalement ou un peu obliquement (voir fig. 3).

Une telle structure, dans laquelle les seuls plans diffractants peuvent être considérés comme étant ceux chargés des atomes de Hg, doit donner lieu à des réflexions d'intensités régulièrement

décroissantes avec le numéro d'ordre, suivant la théorie établie antérieurement (*loc. cit.*) par L. de Broglie et nous-mêmes ; la présence des discontinuités CH^3 est trop faible pour se manifester d'une façon aussi visible que pour les acides gras purs, où elles amènent une diminution considérable des ordres pairs de réflexion. Il est toutefois visible, sur la plupart des clichés, que les ordres 2 et 4 sont légèrment plus faibles que les ordres 1 et 3, ce qui confirmerait notre hypothèse.

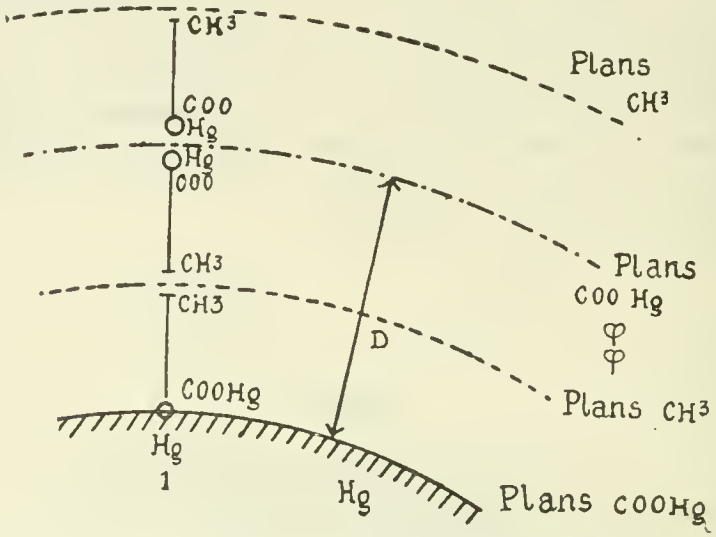


Fig. 3 — Schéma de la structure de la couche d'attaque Hg + acide gras.
D = distance réticulaire mesurée (épaisseur des feuillets).
En réalité, les chaînes carbonées sont, non pas normales, mais obliques par rapport aux feuillets.)

Ainsi, les feuillets formés comprendraient deux molécules se tournant le dos, et la distance réticulaire mesurée correspondrait donc à la longueur de 2 chaînes carbonées. Les autres plans réticulaires des microcristaux orientés n'apparaissent que très faiblement, dans le cas de l'attaque du mercure par les acides liquides ; elles se présentent alors sous forme d'arcs de cercle allongés et assez flous. Le tableau I (voir plus loin) donne les mesures de ces distances réticulaires correspondantes lorsqu'il a été possible de les effectuer.

Ce phénomène d'orientation si parfaite des couches d'attaque, malgré l'état liquide du métal et de l'acide (si celui-ci est solide, il est en effet nécessaire de le fondre pour obtenir l'attaque) est très remarquable, et devient aisément visible au moyen de la

méthode que nous avons utilisée. Il constitue en quelque sorte le phénomène essentiel observé : mais, en plus, on observe sur les clichés d'autres apparences qui en compliquent l'aspect et que nous allons décrire :

a) *Cas d'un acide gras liquide (jusqu'à* C^{10}). — En plus des raies d'orientation, on obtient deux halos « amorphes », l'un dû au mercure, l'autre à la petite quantité d'acide surmontant le métal (Clichés 1 et 2, Pl. I). Ces halos sont circulaires et centrés sur le milieu de la goutte : ils sont dûs à la diffraction normale des rayons K du cuivre par les liquides, sans aucun phénomène d'orientation. Le halo du mercure correspond à une distance intermoléculaire de 2,7 Å (mesure de PRINS et COSTER : 2,83 Å) ; le halo de l'acide gras est de l'ordre de 4,5 Å, et varie légèrement avec le nombre d'atomes de carbone. Ces dernières observations seront publiées ultérieurement.

b) *Cas d'un acide gras solide à la température ordinaire* (C^{12} *et au-dessus*). — Dans ce cas (voir cliché 3 Pl. I), le diagramme est plus compliqué. En plus du halo du mercure et des raies d'orien-

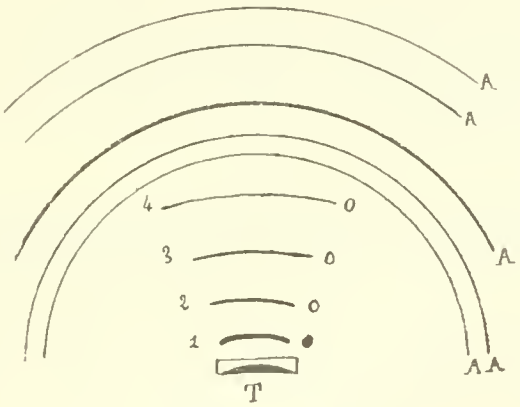


Fig. 4. — Schéma d'un diagramme.

T, Tache centrale (radiographie de la goutte).
OO, Raies d'orientation, parallèles à la surface libre de la goutte (ordres successifs).
AA, Anneaux de Debye-Sherrer

tation du sel de Hg, on observe une deuxième série de raies d'orientation parallèles à la surface de la goutte, et dûes à des réflexions sur des couches stratifiées bimoléculaires d'acide gras pur en excès, absolument comme nous l'avions observé dans nos travaux antérieurs sur l'orientation des acides gras sur des larmes métalliques

planes (*loc. cit.*). Les équidistances mesurées sont les mêmes que celles que nous avions trouvées antérieurement, ; l'acide gras en excès s'oriente donc au-dessus de la couche d'attaque, en formant également des feuillets courbes, bimoléculaires, emboîtés les uns dans les autres.

De plus, il apparaît une série d'anneaux circulaires intenses de DEBYE-SHERRER, correspondant aux réflexions sur les autres plans réticulaires des microcristaux d'acide gras (fig. 4). Ces anneaux sont totalement différents des raies d'orientation ; leur présence indique que les microcristaux, qui présentent une orientation autour d'un axe normal ou un peu oblique à la surface de la goutte, peuvent en outre tourner autour de cet axe en donnant lieu à une isotropie statistique. Il y a donc anisotropie suivant une direction, et isotropie dans les directions perpendiculaires.

L'aspect du diagramme — raies parallèles à la surface de la goutte et anneaux ou halos circulaires — permet donc de déceler immédiatement ce qui est dû aux phénomènes d'orientation, et ce qui est dû au désordre ou a une structure confuse non ordonnée.

Variation des distances réticulaires des sels de mercure avec le nombre d'atomes de carbone. — Nous avons mesuré les distances réticulaires correspondant à l'attaque du mercure par les divers acides gras liquides ou solides ; les nombres trouvés sont indiqués dans le tableau suivant :

TABLEAU I

Acide	Nombre d'atomes de carbone	Distance réticulaire du sel de Hg
Acétique	2	6,95
Propionique	3	9,0
Butyrique	4	10,4
Caproïque	6	14,9
Heptylique	7	17,0
Caprylique	8	19,1
Nonylique	9	21,7
Caprique	10	23,7
Laurique	12	28,2
Myristique	14	31,8
Palmitique	16	38,0
Stéarique	18	42,0
Arachidique [1]	23	52,8

(1) D'après une détermination antérieure, on avait trouvé 23 atomes de carbone pour ce corps.

De l'examen de ce tableau, il résulte que les grandes distances réticulaires varient avec le nombre d'atomes de carbone ; la courbe représentée sur la figure 5 montre que cette variation est linéaire, et que l'accroissement par atome de carbone est de 1,1 Angström.

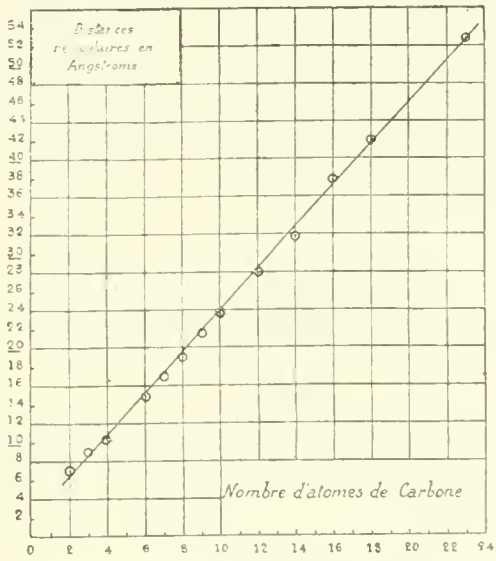


Fig. 5.

Là aussi, on peut admettre que la chaîne est composée d'atomes de carbone empilés en zig-zags, et se trouve légèrement inclinée par rapport à la normale à la surface de la goutte.

Influence de la température. — Il a été possible de suivre par cette méthode l'influence de la température sur l'orientation des couches d'attaque. Dans ces conditions, l'acide en excès est toujours fondu, et il reste la couche d'attaque qui ne fond pour beaucoup qu'au-dessus de 80° à 90°.

Malgré l'agitation moléculaire du mercure et de l'acide, les sels formés restent parfaitement orientés ; les distances réticulaires observées sont les mêmes qu'à froid. Dans un cas seulement (acide palmitique), nous avons trouvé une anomalie (39,4 au lieu de 38 Å) en chauffant à 90° : peut-être est-ce là un phénomène analogue à celui du polymorphisme observé pour les acides gras purs par de Boer, Piper, Malkin, et Thibaud.

2) **Etude de la structure superficielle (solide-air) d'un composé organique à longue chaîne.** — On peut se demander maintenant quelle est la structure des couches superficielles d'un composé organique à longue chaîne. Pour cela, il suffit de faire fondre sur la cupule un acide gras, un triglycéride, une cire, etc — et de laisser le corps se solidifier lentement sous forme d'une goutte bien régulière. Ce résultat s'obtient au moyen du petit four électrique de l'appareil, permettant d'amener la substance placée sur la cupule à l'état liquide ; le refroidissement s'opère avec toute la lenteur voulue en diminuant progressivement l'intensité du courant.

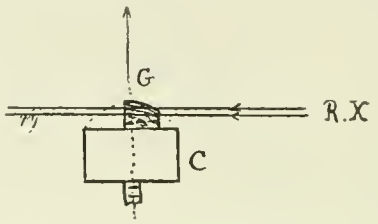


Fig. 6. — Schéma de la méthode d'examen de l'orientation des couches superficielles des corps organiques à longue chaine.

RX, Rayons X.
C, Cupule réglable en hauteur, permettant l'obtention de diagrammes à diverses profondeurs.
G, Goutte figée, sectionnée au moyen d'une lame de rasoir.

On peut explorer la surface ou l'intérieur de cette goutte en hissant plus ou moins la cupule d'une quantité connue ; il est bon alors d'utiliser des fentes assez fines (0,5 mm. par exemple), et, surtout, il devient indispensable de couper la goutte au moyen d'une lame de rasoir dans le sens vertical, de façon a réaliser une lame à épaisseur constante (3 millimètres) (voir fig. 6).

Prenons le cas de l'acide palmitique par exemple. Le diagramme de la surface de solidification au contact de l'air, obtenu avec les rayons K du cuivre (cliché 5 Pl. I), montre les ordres successifs de réflexion sur des feuillets à grande équidistance (35,2 Å). Ces feuillets sont ici aussi, courbes, et constituent l'enveloppe externe de la goutte ; leurs ordres impairs sont renforcés, leurs ordres pairs affaiblis ; ils comportent donc deux molécules d'acide palmitique opposées, comme dans le cas de l'orientation sur verre. Les raies obtenues — ou raies d'orientation — sont parallèles à la surface libre de la goutte.

On observe aussi, plus loin de l'origine, une série d'anneaux intenses correspondant à des réflexions sur d'autres plans réticulaires

à petites équidistances, allant de 2,2 à 3,9 Å. Ces anneaux, à l'inverse des raies intérieures d'orientation, sont circulaires et centrés sur le milieu de la goutte : comme nous l'avons vu plus haut, cela signifie que, dans les couches extérieures au voisinage de la surface solide-air, les molécules sont orientées parfaitement, un peu obliquement à la surface libre et que les microcristaux peuvent tourner autour de l'axe d'orientation, en donnant naissance à une isotropie des autres plans réticulaires à petite équidistance. Le fait essentiel consiste donc en cette orientation parfaite des molécules de l'acide gras au voisinage de la surface de la goutte.

Si l'on prend des diagrammes à des distances de plus en plus grandes de cette surface libre, on constate alors que les raies d'orientation disparaissent et font place à des bandes floues difficiles à mesurer, tandis que les anneaux circulaires subsistent inchangés. C'est un phénomène tout à fait analogue que l'on observe lorsqu'on spectrographie une petite quantité d'acide gras précipité par l'eau d'une solution alcoolique, ou encore finement pulvérisé : il s'agit donc là uniquement d'une structure microcristalline confuse. Le cliché 4 Pl. I représente ce que l'on obtient à 1 millimètre au-dessous de la surface libre de la goutte.

Ainsi l'orientation en couches parallèles, comportant l'orientation des molécules entre ces couches, se fait d'une façon parfaite au contact de l'air par simple refroidissement de la goutte fondue. Mais, à mesure que l'on s'enfonce dans l'intérieur de la goutte, cette orientation disparaît *progressivement* ; les feuillets se déforment, les microcristaux prennent toutes les orientations possibles et l'on arrive à un désordre statistique complet.

Il est donc hors de doute que l'orientation peut s'accomplir spontanément à l'interface liquide-air, et subsister à l'état solide, ce qui confirme, en les complétant, les célèbres expériences de Langmuir. Mais cette orientation n'est pas limitée à une ou deux assises ; elle se propage assez loin, chaque molécule tendant à orienter la suivante, etc. L'origine de cette orientation de molécules à longue chaîne, donc très dissymétrique, et possédant un groupe actif, est certainement dû aux discontinuités du champ moléculaire au voisinage de la surface.

Il est difficile d'indiquer jusqu'à quelle profondeur les couches sont encore orientées, puisque la « désorientation « est progressive ; l'on peut dire simplement, d'une façon très approché, qu'elle est parfaite sur une épaisseur d'au moins 200 à 300 molécules, par la comparaison de la finesse des raies obtenues.

Nous avons pu observer également dans l'état liquide ou fondu des phénomènes d'orientation superficiels se traduisant par des fractions de halos parallèles à la surface libre, et dont la position varie avec le nombre d'atomes de carbone. Ces recherches très importantes sont en cours actuellement et seront publiées ultérieurement.

Une dernière remarque peut être faite au sujet de ces orientations superficielles dans les acides gras solidifiés. Nous avons vu plus haut qu'au contact des métaux, ou du verre, ou de l'eau, les COOH s'enracinaient en quelque sorte sur le support ; au contact de l'air, il est probable que ce sont les CH^3 qui tapissent la surface libre, car l'eau n'y adhère pas. Ceci explique qu'une goutte d'acide gras fondu sur de l'eau a une face mouillable, celle qui s'est solidifiée au contact de l'eau, et une face non mouillable, celle qui s'est refroidie au contact de l'air (Devaux).

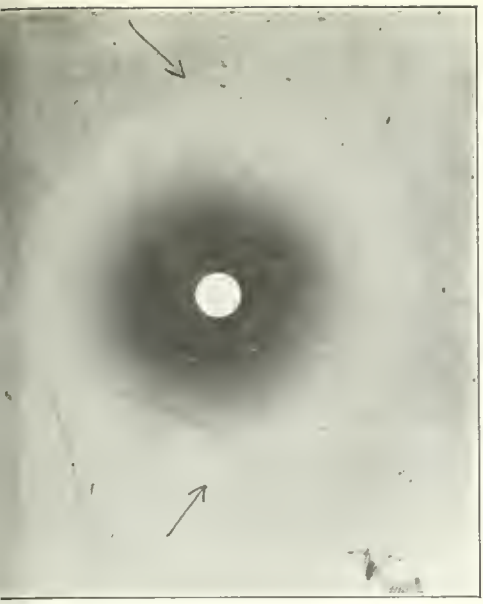
Ainsi les propriétés physiques des deux faces apparaissent différentes par suite de l'orientation, et sans doute aussi les propriétés chimiques, puisqu'un côté est tapissé de COOH, et est acide, et l'autre de CH^3, neutres.

D'ailleurs, d'autres recherches que nous avons entreprises sur l'étirement des gels colloïdaux montrent également des différenses très notables dans les diagrammes X suivant l'étirement, et ceci est en rapport avec les propriétés mécaniques et aussi avec l'adsorption des colorants, suivant que la matière est orientée par traction ou non : il y a peut-être là une manière imprévue d'agir sur l'activité chimique.

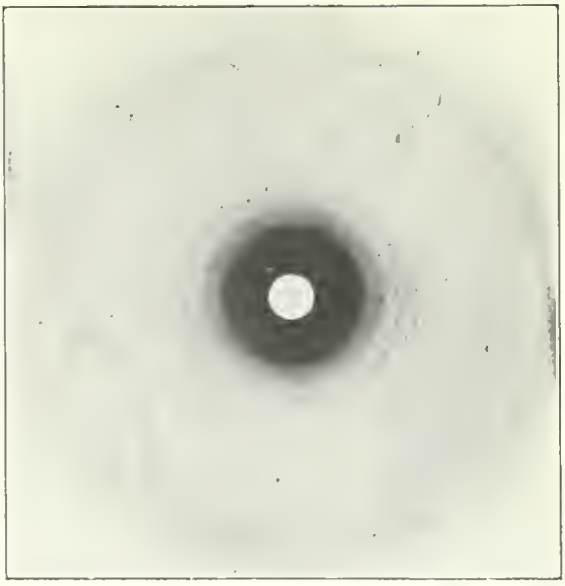
3) **Etude des transformations de l'oléate de plomb en fonction de la température.** — L'emploi de la méthode de la goutte nous a permis d'obtenir des résultats intéressants sur la structure de l'oléate de plomb en fonction de la température.

L'oléate de plomb est un corps pâteux, sans point de fusion défini, et qui, à notre connaissance, n'a pas été classé dans la famille des cristaux liquides. L'examen au microscope polarisant, à froid ou à chaud, entre lames de verre ou sous forme de goutte, ne donne rien, ni en lumière parallèle, ni en lumière convergente ; l'on peut tout au plus constater qu'à froid, la substance doit être microcristallisée.

Examinée aux rayons X, la surface d'une goutte d'oléate de plomb obtenue par lent refroidissement sur une cupule de fer ou d'ébonite, fournit le diagramme n° 8 représenté Pl. II ; on y constate



6. — Oléate de Pb chauffé (transmission).



7. — Oléate de Pb solide (transmission).

8. — Oléate de Pb solide (réflexion).

9. — Oléate de Pb fondu (réflexion).

10. — Oléate de Pb fondu (réflexion).

11. Oléate de Pb solide (réflexion).

Diagramme de l'oléate de Pb solide ou liquide.

l'existence de nombreux ordres successifs de réflexion, correspondant à une distance réticulaire de 43,2 Å. Il apparaît également des fractions d'anneaux de DEBYE-SHERRER, provenant de réflexions sur des plans séparés par des intervalles de 3,8 Å ; 3,4 Å et 3 Å. La structure superficielle de la goutte est semblable à celle des acides gras ou des triglycérides, et les molécules d'oléate de plomb s'y trouvent orientées. Notons ici que l'oléate de plomb est très absorbant pour les rayons K du cuivre, à cause de la présence des atomes de plomb : il constitue donc un corps de choix pour l'étude des phénomènes superficiels, car les rayons X ne peuvent pénétrer à l'intérieur de la goutte et sont diffractés seulement par les couches superficielles.

Nous avons ensuite chauffé cette goutte à des températures variables, contrôlées au moyen d'un couple termo-électrique plongeant dans la substance. On constate alors qu'à partir de 60° environ (ramollissement) jusqu'à 150 à 160° (décomposition), le diagramme change brusquement et reste le même dans tout cet intervalle : et cependant, le corps a pris l'état pâteux, puis liquide (Cliché 9 et 10 Pl. II).

On n'aperçoit plus que deux ordres successifs de réflexion correspondant à 27 Å, et un halo amorphe correspondant à une distance intermoléculaire de 4 Å (non visible sur le cliché, à cause de sa faible intensité) ; toute trace des anneaux de Debye-Sherrer (plans à petite équidistance) a disparu. Ces nouvelles raies sont en général très intenses et beaucoup plus fines que les raies obtenues à l'état solide ; elles paraissent même d'autant plus nettes que la température est plus élevée et ne sont pas affectées si l'on remue le liquide au moyen d'une aiguille par exemple.

Ainsi, à l'état pâteux et liquide, l'oléate de plomb, même au voisinage de la décomposition, se comporte par réflexion comme un cristal très bien formé : en réalité, la surface est constituée par des couches parallèles emboîtées épousant la forme de la goutte jusqu'à une petite distance de la surface. Les molécules sont réparties sans doute normalement entre ces couches ; mais au lieu d'être emprisonnées dans une maille cristalline, comme c'était dans les exemples cités jusqu'ici, elles sont libres de se le cas déplacer en restant parallèles les unes aux autres. Le corps est donc cristallisé suivant une direction, et amorphe dans la direction perpendiculaire.

Ce résultat nous a été confirmé immédiatement par un examen

par transmission effectué de la façon suivante : la substance était placée dans un trou de 2 millimètres percé dans une lame de cuivre ; cette lame portait à une extrémité une résistance électrique permettant le chauffage. La goutte formée tient parfaitement par capillarité, même à haute température ; il suffit de la placer devant un collimateur circulaire de 1 millimètre de diamètre et de poser un temps assez considérable, à cause de la grande absorption (9 heures) (voir clichés 6 et 7 Pl. II).

Dans ces conditions, à froid, on obtient seulement des anneaux de Debye Sherrer, dont la mesure coïncide exactement avec les distances réticulaires obtenues par réflexion sur la goutte froide : donc, il s'agit, à l'intérieur de la goutte, d'une structure microscristalline confuse. A chaud au contraire, on n'observe plus qu'un halo circulaire correspondant à une distance intermoléculaire de 4 Å, identique à celle observée à chaud par réflexion, et deux très faibles anneaux correspondant à 27 Å.

Il s'agit donc à chaud, d'une forme analogue aux formes mésomorphes smectiques décrites par Friedel, dans laquelle les molécules sont placées parallèlement les unes aux autres, et, en plus, sont réparties de façon à ce que leurs extrémités soient contenues dans des plans parallèles. Dans le cas actuel, ces plans ne sont autre que des feuillets parallèles à la surface de la goutte ; on comprend immédiatement que par réflexion, on obtienne des raies d'orientation (méthode de la goutte), tandis que par transmission, les rayons X rencontrant surtout des molécules parallèles à leur direction ou des plans normaux, ne fournissent que le halo amorphe caractéristique des corps liquides.

Ainsi, l'orientation des molécules de l'oléate de plomb, à l'état pâteux et liquide, s'effectue spontanément et d'une façon parfaite à la surface libre au contact de l'air. L'influence du support paraît être négligeable, car le phénomène se produit aussi bien sur ébonite que sur fer, et, de plus, la distance entre la surface libre et la cupule est de l'ordre de 2 millimètres à 2 mm. 5, suivant la grosseur de la goutte. Les essais par transmission semblent montrer que l'orientation à chaud subsiste sur une certaine profondeur, pour ensuite, se désorganiser progressivement en donnant lieu à des éléments smectiques d'orientation variable fournissant de faibles anneaux de l'équidistance 27 Å et un halo amorphe.

A froid au contraire, la surface est orientée, mais l'orientation se détruit progressivement en donnant lieu à une structure microcristalline confuse.

Rapport entre les grands espacements mesurés à froid et à chaud. — La comparaison des grandes distances obtenues à froid et à chaud va nous permettre d'avoir une idée sur la structure de la molécule. Dans l'état smectique, les molécules sont normales aux plans qui les séparent ; la mesure de l'espacement réticulaire est donc la mesure de la longueur de la molécule, soit 27 Å.

On sait d'autre part que la plupart des acides gras et de leurs sels cristallisent sous forme de prismes monocliniques, la chaîne carbonée étant parallèle aux grands côtés du prisme. L'espacement mesuré par les rayons X correspond à la distance séparant les extrémités de la cellule élémentaire, c'est-à-dire à la projection sur la normale aux plans de la longueur de l'arête ou de la molécule.

On peut admettre pour l'oléate de plomb soit une formule en ligne droite (fig. 7) :

$$CH^3 - (CH^2)^7 - CH = CH - (CH^2)^7 - COOPbCOO - (CH^2)^7 - CH = CH - (CH^2)^7 - CH^3,$$

soit une formule où la chaîne est repliée :

$$\begin{matrix} CH^3 - (CH^2)^7 - CH = CH - (CH^2)^7 - COO \\ CH^3 - (CH^2)^7 - CH = CH - (CH^2)^7 - COO \end{matrix} \Big\rangle Pb$$

Dans ce dernier cas, le feuillet élémentaire de l'oléate de Pb à froid comprendra deux telles molécules opposées (voir fig. 7) comme pour les acides gras.

La répartition des intensités dans les spectres ne permet pas de trancher entre ces deux structures. Mais, dans le second cas, la projection sur la normale aux feuillets de l'ensemble de ces deux molécules donne une longueur de 43 Å, soit 21,5 Å pour la projection d'une molécule. Comme, à chaud, la structure cristalline complète est détruite et que les molécules sont libérées individuellement, on voit immédiatement que la molécule, en se redressant, peut alors fournir la valeur mesurée de 27 Å (1). En ce cas, l'angle de la molécule emprisonnée dans la maille cristalline avec la normale aux feuillets serait de :

$$\cos \theta = \frac{21,5}{27}, \qquad \text{d'où} \qquad \theta = 37°,15'$$

(1) Dans un travail antérieur, nous avions admis pour les sels de plomb des acides gras saturés une stratification monomoléculaire (chaîne allongée) ; il semble que cette hypothèse doive être abandonnée en faveur d'une chaîne repliée.

Une difficulté subsiste cependant. Les feuillets formés à chaud doivent, suivant notre hypothèse, être monomoléculaires, c'est-à-dire qu'ici les molécules d'oléate de plomb ne seront pas opposées, mais *placées bout à bout* (voir fig. 7) : sinon, on obtiendrait, non pas 27 Å, mais $27 \times 2 = 54$ Å. Rien ne prouve d'ailleurs qu'à l'état smectique, les molécules doivent se grouper de la même façon qu'à l'état cristallin : suivant notre hypothèse, le feuillet solide serait donc bimoléculaire, et le feuillet mésomorphe, monomoléculaire. Il est probable qu'ici aussi la surface libre est tapissée de CH^3, la goutte n'étant pas mouillable.

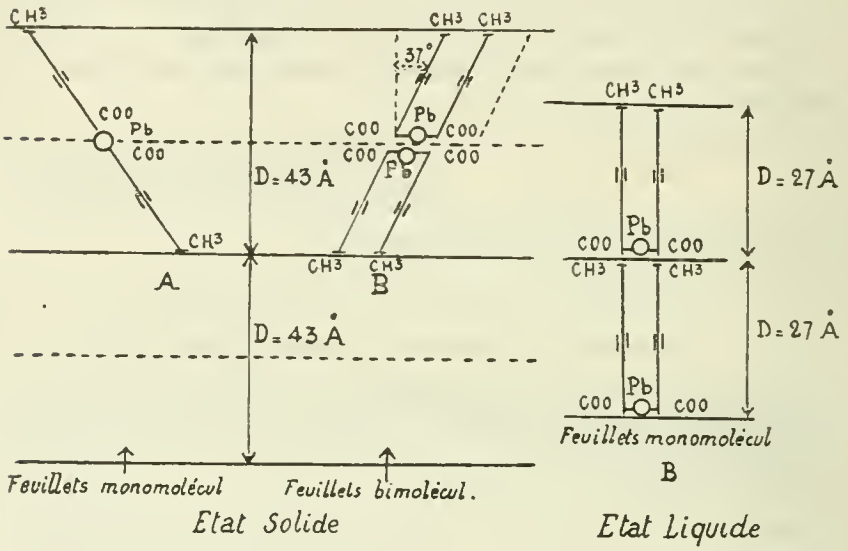


Fig. 7. — Schéma de la structure de l'Oléate de Plomb à l'état solide et liquide.

A, Hypothèse d'une chaîne allongée.
B, » » repliée.

Bien entendu, ceci ne constitue qu'une hypothèse servant à interpréter nos diagrammes ; d'autres explications sont sans doute possibles, en particulier si l'on admet qu'à l'état mésomorphe ou à l'état liquide, les molécules n'ont pas les mêmes dimensions qu'à l'état solide cristallisé.

Réversibilité de l'orientation de l'oléate de plomb. — Les phénomènes que nous avons observés avec l'oléate de plomb sont réversibles, c'est-à-dire qu'après une pose à chaud et refroidissement de la goutte, on retrouve le spectre déjà obtenu à froid, et ceci plusieurs

fois de suite. On constate cependant qu'après un certain nombre de cycles, surtout lorsqu'on opère à haute température, les raies obtenues à chaud subsistent quelquefois légèrement dans le spectre obtenu à froid, de sorte que la matière semble se souvenir de son état antérieur. Le phénomène inverse ne se produit jamais à chaud (fig. 11 Pl. II).

Au début de ces recherches, nous avions songé à un phénomène d'oxydation à chaud de l'oléate de plomb, corps non saturé. Mais ceci doit être immédiatement abandonné, car, outre que l'oxydation ainsi réalisée est faible, on devrait toujours trouver à froid comme à chaud un mélange des deux spectres, et il n'y aurait pas réversibilité ; de plus, la structure à chaud ne serait pas smectique, mais microcristalline.

L'oxydation peut seulement être invoquée pour expliquer l'apparition, dans certains cas, d'une très faible raie non réversible correspondant à un espacement de 36 Å, et en assez bon accord avec nos mesures antérieures sur l'oxydation de l'acide oléique au contact du plomb (spectre d'oxydation avec raies de 37,5 Å).

Quoi qu'il en soit, l'étude de l'oléate de plomb par la méthode de la goutte montre un phénomène intéressant et nouveau, qui permet de faire rentrer dans la catégorie des corps mésomorphes des substances qui n'y avaient pas été introduites par la voie optique, sans doute parce que les orientations sont localisées sur une épaisseur trop faible ou que la biréfringence est trop peu accusée. D'autres essais sont en cours sur divers sels métalliques des acides gras.

Conclusion. — La méthode de la goutte nous a permis de mettre en évidence un certain nombre de faits nouveaux relatifs à la structure et à l'orientation superficielle des corps. Des résultats d'un grand intérêt ont été également obtenus par l'étude des liquides, qui permettront peut-être d'apporter quelques éclaircissements relativement à notre connaissance de cet état.

Les phénomènes d'orientation, qui conditionnent un nombre immense de propriétés superficielles, comme la capillarité, l'onctuosité, l'adhérence, l'adsorption, la catalyse, peuvent donc être étudiés grâce à ce procédé ; c'est ce que nous nous proposons de continuer par la suite au laboratoire de Physique des rayons X (M. de Broglie).

ÜBER DAS VIELLINIENSPEKTRUM UND KONTINUUM DES WASSERSTOFFS BEI VERSCHIEDENEN ANREGUNGSBEDINGUNGEN

VON

Z. Bay und W. Steiner in (Berlin)
(vorgetragen von W. Steiner)

Résumé. — On étudie une décharge oscillante dans l'Hydrogène, qui montre une répartition, toutefois inaccoutumée, de l'intensité dans le 2e spectre de l'hydrogène, en particulier, il présente une bande jaune très caractéristique comprise entre 5836 et 5761 A°. Des recherches ont été faites en observant la décharge dans l'hydrogène et dans l'hydrogène actif avec la « **Hohlkatode** » de Paschen, sur l'influence de l'énergie d'excitation électronique, de la densité électronique et de la proportion des atomes et des molécules dans la décharge, sur les caractéristiques de cette dernière. C'est surtout la densité électronique qui détermine le caractère particulier de la décharge. On suppose que les porteurs de cette bande jaune sont des produits intermédiaires instables, peut-être de nature ionisée. L'hypothèse la plus simple qui consiste à attribuer le spectre à H_2^- est assez vraisemblable. On discute en outre, du point de vue de certaines possibilités d'interprétation considérées jusqu'à présent, les observations faites sur le spectre continu de l'hydrogène dans les différentes conditions expérimentales.

Unsere Kenntnis vom Bau des Wasserstoffmoleküls ist durch die spektroskopischen Arbeiten der letzten Jahere sehr vertieft worden. Es wurde eine Reihe neuer Bandensysteme —

die nach ihren Entdeckern benannten Lyman und Werner (1) — Banden — im kurzwelligen Ultraviolett aufgefunden. . Schliesslich gelang Dieke und Hopfield (2) aus Aufnahmen des Absorptionsspektrums von Wasserstoff, das gleichfalls im fernen Ultraviolett liegt, eine ziemlich vollständige Analyse der Elektronen und Schwingungszustände der genannten Banden.

Tabelle nr. 1

	B — A	C — A
ν_e	91 562	99 986

	A	B	C
ω_0	4 362	1 355	2 444

Zur Orientierung über den Bau des Wasserstoffmoleküls seien die wichtigsten Ergebnisse dieser Forscher hier kurz angegeben. Über dem Grundniveau A des H_2 Moleküls existieren zwei weitere Elektronenniveaus B und C. Diesen drei Niveaus sind nun noch jeweils Schwingungszustände überlagert. Die Grösse der Elektronenniveaus und des jeweils ersten Schwingungsniveaus sind in Wellenzahlen pro cm in der beistehenden Tabelle verzeichnet. Die Schwingungszustände von A konvergieren gegen eine Grenze von 4,38 Volt, der Dissoziationsenergie des Wasserstoffmoleküls, die Schwingungszustände von B und C gegen eine *gemeinsame* Grenze bei 14,53 Volt, die dem Zerfall des angeregten Moleküls in ein normales und ein angeregtes Atom mit der Hauptquantenzahl $n = 2$ entspricht. Die Übergänge B → A liefern die zwischen ca. λ 1650 und 1050 Å liegenden Lyman-Banden, die Übergänge C → A die von ca. λ 1250 bis 900 Å sich erstreckenden Wernerbanden. In Absorption schliesst sich bei 849 Å nach dem kurzwelligen Ende des Spektrums ein Kontinuum an, das dem zuletzt angegebenen Zerfall des angeregten Moleküls bei 14,53 Volt entspricht. Es sei noch daran erinnert, dass aus den vorstehenden Analysen der Wert der H_2 Dissoziationsenergie von 4,38 Volt (100 000 cal), den auf anderem Wege bereits Witmer (3) aus spektroskopischen Daten berechnet hatte, bestätigt werden konnte.

Leider können nun aber diese interessanten Ergebnisse zur

(1) S. Werner, *Proc. Roy. Soc.*, **113**, 107 (1926).
(2) G. H. Dieke und J. J. Hopfield, *Z. Physik*, **40**, 229 (1926).
(3) E. T. Witmer, *Proc. Nat. Acad.*, **12**, 238 (1926).

Deutung der am längsten bekannten und uns hier ausschliesslich interressierenden Spektren des Wasserstoffs — des Viellinienspektrums und des Kontinuums — nur wenig beitragen. Man kann lediglich fordern, dass alle Deutungsversuche über diese Spektren mit den angegebenen, durchaus gesicherten Ergebnissen sich in Übereinstimmung befinden müssen.

Das kontinuierliche Wasserstoffspektrum erstreckt sich von ca λ 5000 bis 1600 Å. Um seine Entstehung zu erklären, sind bereits verschiedene Möglichkeiten in Betracht gezogen worden, zwischen denen eine eindeutige Entscheidung leider bisher nicht getroffen werden kann. Schüler und Wolf [1] deuten das Spektrum als ein Vereinigungsleuchten von Wasserstoffatomen in elektrischen Feldern, Blackett und Franck [2] als ein Zerfallsleuchten angeregter Wasserstoffmoleküle, die besonders viel Schwingungsenergie enthalten. Derartige angeregte Moleküle werden beim Übergang von B nach A so viel Schwingungsenergie im unteren Zustand besitzen, dass ihr Wert über die Konvergenzgrenze der A — Schwingungszustände fällt, es tritt dann Dissoziation in Atome ein und die überschüssige Energie wird auf die Ausstrahlung des Kontinuums und die kinetische Energie der Atome verteilt. Es wäre gerade für die Photochemie von grosser prinzipieller Wichtigkeit nachzuweisen, ob dieser Prozess wirklich existiert, da er unseres Wissens bisher der einzige Prozess ist, der ein Zerfallsleuchten liefert. Wir werden weiter unten noch darauf zurückkommen. Herzberg [3] nimmt an, dass die Emission des Kontinuums irgendwie mit dem Zerfall des H_2^+ — Ions zusammenhängt. Lau [4] hat sogar die Zugehörigkeit des Kontinuums zum Wasserstoff angezweifelt und für seine Emission die Anwesenheit von Verunreinigungen, vor allem von Wasserdampf für erforderlich gehalten.

Das Viellinienspektrum, das sich von ca λ 7000 bis 3395 Å erstreckt, ist in seiner Gesamtheit, so wie es in einem gewöhnlichen Geisslerrohr erhalten wird, sicherlich nicht einem einzigen Träger zuzuschreiben. Von Fulcher [5] ist bereits der gesetzmässige Bau einiger Gruppen, der sog. roten und grünen Fulcher-Banden erkannt worden. Diese Gruppen wurden später von Gehrcke und

(1) H. Schüler und K. L. Wolf, *Z. Physik*, **33**, 42, **35**, 471 (1925).
(2) P. M. S. Blackett, und J. Franck, *Z. Physik*, **38**, 530 (1926).
(3) G. Hersbzeg, *Ann. Physik*, **84**, 565 (1927).
(4) E. Lau, *Naturw.*, **14**, 982 (1926).
(5) S. Fulcher, *Physik. Z.*, **13**, 1137 (1912).

LAU [1] und von FULCHER [2] selbst im blauen Spektralgebiet ergänzt. Nach einem ersten Versuch von DIEKE [3] hat dann vor allem RICHARDSON [4] in zahlreichen Arbeiten die Analyse des Vielliniespektrums nach den Gesichtspunkten durchgeführt, die im Anschluss an die *Bohr*'sche Theorie in der Systematik der Bandenspektren entwickelt wurden. Auch in experimenteller Hinsicht ist von RICHARDSON und TANAKA [5] ein grosser Fortschritt erzielt worden. Es gelang diesen beiden Forschern in einem Glühelektronenrohr bei relativ niedrigem Potential eine Entladung ("first type discharge") zu erhalten, die ein sehr starkes Kontinuum und Vielliniespektrum und wenig BALMERserie enthält und in der Intensitätsverteilung des Vielliniespektrums einige Besonderheiten aufweist. Kürzlich hat RICHARDSON [6] seine Analysen mit dem Termsystem von DIEKE und HOPFIELD in Beziehung gebracht. Nur ein Teil der Linien kann als Übergang zwischen C und B gedeutet werden. Um die übrigen Linien, vor allem auch die Fulcherbanden einzuordnen, ist Richardson gezwungen, zwischen C und der Ionisierungsgrenze des Moleküls noch weitere Elektronenniveaus einzuführen. Die Emission gewisser Teile des Vielliniespektrums entspricht dann Übergängen von diesen höheren Niveaus nach C und B. Trotzdem ist aber die Zuordnung einer grossen Zahl von Linien überhaupt noch nicht möglich oder unsicher. Im Vielliniespektrum der gewöhnlichen Geisslerentladung sind sicherlich auch Linien enthalten, die nicht dem H_2 sondern irgend welchen ionisierten Trägern oder anderen instabilen Zwischenprodukten zugehören.

Die vorliegende Arbeit bildet den Versuch, gewisse Liniengruppen nicht auf Grund von Analysen, sondern nur allein aus ihren physikalischen Entstehungsbedingungen heraus derartigen Trägern zuzuordnen.

Der Ausgangspunkt unserer Untersuchungen war eine Vorarbeit für im Gang befindliche Messungen über die Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Wasserstoffspektrum. Vor Ausführung solcher Messungen hielten wir es für dringend geboten, erst sicher zu stellen, dass das Kontinuum wirklich zum Wasserstoff gehört und nicht

(1) E. GEHRCKE und E. LAU, *Berl. Ber.*, **1922**, 453, **1923**, 242.
(2) FULCHER G. S., *Phys. Rev.*, **21**, 375 (1923).
(3) G. H. DIEKE, *Amsterd. Akad.*, **33**, 390 (1924).
(4) O. W. RICHARDSON, *Proc. Roy. Soc.*, **106-116**, (1924-1927).
(5) O. W. RICHARDSON und T. TANAKA, *Proc. Roy. Soc.*, **106** 640 (1924).
(6) O. W. RICHARDSON, *Proc. Roy. Soc.*, **115**, 528 (1927).

etwa Verunreinigungen, vor allem dem Wasserdampf zuzuschreiben ist. Von diesen Versuchen, über die an anderer Stelle bereits ausführlich berichtet wurde (1), sei nur das Ergebnis mitgeteilt. Wichtig war uns, Elektroden als Hauptquelle der Verunreinigung zu vermeiden und die benutzten Rohre möglichst weitgehend von adsorbierten Gasen und vor allem Wasserhäuten zu befreien, was am bestem in Quarzröhren auszuführen war. Es wurde demgemäs das Spektrum von sorgfältig getrocknetem Wasserstoff durch Schwingungsentladungen in elektrodenlosen, durch 14 — tägiges Ausheizen im Vakuum gereinigten Quarzrohren erzeugt. Auch unter diesen Bedingungen bleibt das *Kontinuum* erhalten, es ist also dem *Wasserstoff* und nicht Verunreinigungen *zuzuschreiben*.

Wir haben bei dieser Gelegenheit den spektroskopischen Charakter der Schwingungsentladungen in Abhängigkeit von Schwingungsfrequenz und Stromstärke etwas näher untersucht (2). Sowohl in Röhren ohne Elektroden wie in solchen mit Elektroden bot die Entladung in einem Wellenbereich von 150 bis 2000 m und in einem Strombereich von einigen Milliamp. bis zu 150 Milliamp. in spektroskopischer Hinsicht keine Besonderheiten. Unter gewissen Bedingungen, bei Einschaltung einer sehr grossen Kapazität und Selbstinduktion, erhielten wir jedoch eine Entladung die schon in ihrem Aussehen eine charakteristische Farbänderung aufwies. Die sonst rosa-violette Farbe schlug in eine ziegel — bis purpurrote um. An den Stellen, wo die Entladung aus dem Leuchtrohr in den freien Raum der Elektrodengefässe austrat, war das ziegelrote Leuchten von drei weiteren Säumen umgeben, die in der Reihenfolge von innen nach aussen purpurrot, violett und blau gefärbt waren. Während in der gewöhnlichen Geisslerentladung Viellinienspektrum und Kontinuum kräftig entwickelt sind, und die Balmerserie nur von mittlerer Stärke ist, trit in der Schwingungsentladung das Viellinienspektrum zurück. Nur eine gelbe Gruppe (ca. λ 5836-5761 Å) zwischen den roten und grünen Fulcher-Banden tritt verstärkt hervor, ausserdem bleiben auch einige blaue Linien ungefähr in der alten Stärke erhalten. Die Balmerserie ist ebenfalls stark. Die Entladung brannte mit der hohen effektiven Stromdichte von 8-12 Amp. und mit der niedrigen effektiven Spannung von 100 Volt. Man hat es hier mit einer Art

(1) Z. BAY und W. STEINER, *Z. Elektrochem.*, 1928. S. 657.

(2) Für die experimentellen Einzelheiten dieser und der nachstehend beschriebenen Versuche vergl. Z. BAY und W. STEINER, *Z. phys. Chemie*, [B], **1**, 239 (1928).

von diskontinuierlicher Entladung zu tun in der Weise, dass für kurze Zeiten hohe Potentiale vorhanden sind, die das Rohr immer wieder erneut zünden. Eine derartige Entladung ist bereits von LAWSON [1] beobachtet, aber nicht näher spektroskopisch untersucht worden. Sie hat Ähnlichkeit mit der kapazitiven Entladung im Wasserstoff, die von MERTON und BARRAT [2] einerseits und von GEHRCKE und LAU [3] andererseits beschrieben wurde. Doch scheinen bei uns die charakteristischen Eigentümlichkeiten noch stärker hervorzutreten.

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, die physikalischen Bedingungen, die für diese Entladung charakteristisch sind, näher zu bestimmen, um daraus wenigstens mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit Rückschlüsse auf den Träger der verstärkten und erhaltenen Linien des Viellinienspektrums ziehen zu können. Die für uns dabei massgebenden Gesichtspunkte waren folgende : Für das Entstehen verschiedener Spektren in Entladungsrohren sind von entscheidender Bedeutung, die Elektronenanregungsenergie und die Elektronendichte. Hierzu tritt als weiterer Faktor bei Molekülen das Verhältnis der Moleküle zu ihren in der Entladung entstehenden Bruchstücken hinzu. Dieses ist zwar zunächst durch die elektrischen Anregungsbedingungen mitbestimmt, aber gerade beim Wasserstoff noch in hohem Masse von der Beschaffenheit der Wand abhängig, die durch ihrer mehr oder weniger gute katalytische Wirkung auf die Vereinigung der Wasserstoffatome, deren Konzentration sehr stark beeinflusst. Durch Änderung der Anregungsbedingungen- und der Wasserstoffatomkonzentration soll nun experimentell jeweils einer dieser drei Parameter geändert werden unter Konstanthaltung der beiden übrigen. Wir wollen dann beobachten wie sich das Verhältnis der einzelnen Spektren zu einander und vor allem die Intensitätsverhältnisse innerhalb des Viellinienspektrums ändern.

Die Schwingungsentladung ist gegenüber der gewöhnlichen Entladung, die mit 0,1 Amp. betrieben wurde, durch die 100 — fache Strom — bezw. Elektronendichte ausgezeichnet. Uber die Anregungsenergie in den beiden Entladungsformen lässt sich ein Anhalt gewinnen, wenn man das Spektrum eines bekannten, möglichst einfachen Gases untersucht. Es wurde deshalb das Argon und

(1) LAWSON, *Phil. Mag.*, **26**, 966 (1913).
(2) T. R. MERTON, und S. BARRAT, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, [A], **222**, 369 (1922).
(3) E. GEHRCKE und E. LAU, *Loc. cit.*

Heliumspektrum in beiden Entladungen verglichen. Während die gewöhnliche Entladung nur das rote Argonspektrum liefert, dessen Ionisierungsspannung 15 Volt beträgt, erhielten wir in der Schwingungsentladung das blaue Argonspektrum, das Funkenspektrum, dessen Anregung ca. 35 Volt braucht. Die Heliumfunkenlinien, deren Anregung ca. 78 Volt erfordert, konnten dagegen in der Schwingungsentladung nicht erhalten werden. Immerhin geht daraus hervor, dass die Schwingungsentladung eine Art Funkenentladung ist und in ihr neben grosser Elektronendichte auch höhere Anregungsenergien vorkommen. Das lässt vermuten, dass sie eine Art Funkenspektrum des Wasserstoffs liefert und die verstärkten und erhaltenen Linien ionisierten Trägern zuzuschreiben sind.

Um den Einfluss der Anregungsenergie allein und unabhängig von der grossen Elektronendichte zu untersuchen, wurde die PASCHEN'sche Hohlkathode als die geeignete Entladungsform gewählt. Sie liefert im Helium nach PASCHEN [1], wie auch unsere eigenen Versuche bestätigen, die Heliumfunkenlinien und es ist ganz allgemein zu erwarten, dass in ihr, wo nur das negative Glimmlicht entwickelt ist, die von positiven Trägern emittierten Spektren, zu deren Entstehung auch höhere Anregungsenergien erforderlich sind, besonders stark hervortreten. So hat FRERICHS [2] vor einiger Zeit eine der PASCHEN'sche Hohlkathode ähnliche Lichtquelle mit grossem Erfolg zur Erzeugung der negativen Sauerstoffbanden, deren Träger O^+_2 ist, benutzt. Die gewöhnliche Wasserstoffentladung in der PASCHEN'schen Hohlkathode zeigte bei Stromdichten von ca. 0,05 Amp. die grösste Ähnlichkeit mit der gewöhnlichen Entladung im Geisslerrohr, wenn auch im einzelnen kleine Unterschiede vorliegen. Mit der Schwingungsentladung bestand dagegen keinerlei Ähnlichkeit. Jedoch schlug auch das Spektrum in der PASCHEN'schen Hohlkathode in das charakteristiche Spektrum um, wenn sie als Schwingungsentladung von grosser Stromdichte betrieben wurde. Daraus folgt, dass nicht die kleinere oder grössere Anregungsenergie, sondern die *Elektronendichte* für die Entstehung unseres Wasserstoffspektrums von *ausschlaggebender* Bedeutung ist.

Es bleibt nun noch als letztes übrig die Konzentration an Wasserstoffatomen in den verschiedenen Entladungen zu ermitteln

[1] F. PASCHEN, *Ann. Physik*, **71**, 142 (1923).
[2] R. FRERICHS, *Z. Physik*, **35**, 683 (1926).

und festzustellen, wie sich die Spektra in der gewöhnlichen Entladung und in der Schwingungsentladung mit steigender Atomkonzentration ändern. Die Messung der Atomkonzentration in der Entladung wurde unter Verwendung eines Diffusionspaltes nach einer von WREDE (1) angegebenen Methode ausgeführt, die gestattet, die Atomkonzentration aus Druckmessungen am McLeod zu berechnen. Die Atomkonzentration wurde zwischen 15 % und 90 % variiert und zwar in der Weise, dass wir in das Entladungsrohr, in dem die Konzentration gemessen und das Spektrum beobachtet wurde, bereits aktivierten Wasserstoff (Gemisch von Atomen und Molekülen) eintreten liessen. In der gewöhnlichen Entladung tritt mit steigender Atomkonzentration das Viellinienspektrum in seiner *Gesamtheit* mehr und mehr zurück. Am längsten bleiben die roten Fulcherbanden erhalten, während die Balsmerserie immer stärker wird. Die Schwingungsentladung zeigt auch bei einer Atomkonzentration von 15 % ihr charakteristisches Aussehen, d. h. das starke Hervortreten der gelben Gruppe *und* der Balmerserie. Dass für das starke Hervortreten der Balmerserie nicht allein die Atomkonzentration, sondern hier wohl auch die Elektronendichte von Einfluss ist, wird weiter unten seine Erklärung finden. Steigt die Atomkonzentration, so treten die erhaltenen Linien des Viellinienspektrums und schliesslich die gelbe Gruppe langsam zurück und die Balmerserie wird verstärkt. In beiden Entladungen ist das kontinuierliche Wasserstoffspektrum bei niedrigen Atomkonzentrationen kräftig entwickelt und verschwindet mit deren Ansteigen zu grossen Werten.

Die experimentelle Untersuchung der Abhängigkeit unseres geänderten Viellinienspektrums in der Schwingungsentladung von Anregungsenergie, Elektronendichte und Atomkonzentration zeigt, dass einerseits die *Elektronendichte* ihren Charakter bestimmt und andererseits bei sehr kleinen Molekülkonzentrationen das Spektrum überhaupt verschwindet.

Um diese Ergebnisse zu deuten, wird man die Erfahrungen heranziehen, die über den Elektronenstoss an Wasserstoffmolekülen gemacht worden sind. Die neuesten Untersuchungen (2) zeigen, dass mit merklicher Häufigkeit nur die beiden folgenden Prozesse vorkommen :

1. bei 11 Volt : Bildung von H_2 angeregt

(1) WREDE, *Z. f. Instr. Kunde*, **48**, 201 (1928).
(2) H. KALLMANN und M. BREDIG, *Z. Physik.*, **34**, 736 (1925).
H. KALLMANN und K. E. DORSCH, *Z. Physik*, **44**, 565 (1927).

II. bei 16 Volt : Bildung von H_3^+
letzteres kann sekundär weiter reagieren :

a) nach $H_3^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$
oder unter Aufnahme von ca. 1,8 Volt

b) nach $H_3^+ \rightarrow H^+ + H$
hierzu tritt als dritte Möglichkeit die Anregung von H_2 durch einen Elektronenstoss

c) nach $H_3^+ + e \rightarrow H_3^+$ angeregt.

Die drei Reaktionen *a*), *b*), und *c*) stehen also in Konkurrenz und zwar wird es für das Verhältnis der Reaktion a : c auf das Verhältnis der Molekülkonzentration zur Elektronenkonzentration ankommen, da ihr Eintreten davon abhängt, ob ein H_3^+ auf ein H_2 Molekül oder ein Elektron trifft.

Es lässt sich leicht abschätzen, wie in dieser Beziehung die Verhältnisse in unseren verschiedenen Entladungen liegen. In der gewöhnlichen Entladung ist die Elektronenkonzentration etwa 10^{10}, in der Schwingungsentladung 10^{12}, die H_2 Konzentration ist in beiden etwa 10^{16}. Nimmt man die freie Weglänge für Elektron und Molekül etwa gleich an, und die mittleren Geschwindigkeiten zu 10^8 bezw. 10^4 cm. Sek. $^{-1}$, so verhalten sich die Stosszahlen bei gleichen Konzentrationen wie 10^8 zu 10^4 und es ist mit den obigen Konzentrationen :

$$\frac{\text{Zahl der Molekülstösse}}{\text{Zahl der Elektronenstösse}} \quad \begin{matrix} \text{gewöhnl. Entl.} \\ = \frac{10^{20}}{10^{18}} = \frac{100}{1} \end{matrix} \qquad \begin{matrix} \text{S-Entl.} \\ \frac{10^{20}}{10^{20}} = \frac{1}{1} \end{matrix}$$

In der gewöhnlichen Entladung ist also die Zerstörung von H_3^+ hundert mal so gross wie seine Anregung und die darauf folgende Emission des H_3^+ Spektrums. In der Schwingungsentladung dagegen ist Anregung und Emission des H_3^+ Spektrums ebenso häufig wie die Zerstörung von H_3^+ und hundert mal grösser als in der gewöhnlichen Entladung.

Zunächst wird bei höheren Anregungsenergien schon die Reaktion II vor I, also die Bildung von H_2 etwas bevorzugt werden. Das ist aber von geringerer Bedeutung. *Entscheidend* ist vielmehr das weitere Schicksal des H^+. Die vorstehende Überlegung zeigt, dass sich die Gesamtheit unserer Versuche zusammen mit den übrigen bekannten Tatsachen über die Molekülanregung am besten verstehen lässt, wenn man annimmt, dass die in der Schwingungsentladung besonders hervortretenden Linien des Vielliniensprektrum zum Molekülion des Wasserstoffs gehören, also das Funkenspek-

trum des Wasserstoffmoleküls sind. Nach der obigen Überlegung muss die *relative* Intensität der gelben Gruppe im Verhältnis zum Viellinienspektrum linear mit der Elektronendichte ansteigen. Die *absolute* Intensität dagegen geht quadratisch mit der Stromdichte, da bereits die Entstehung von H_2^+ linear mit der Elektronendichte ansteigt. Dieser Umstand macht das experimentell gefundene starke Hervortreten der gelben Gruppe sehr gut verständlich, wenn man sie als zum H_2 Spektrum gehörig deutet. In Übereinstimmung damit muss, wie das Experiment bestätigt, die gelbe Gruppe mit steigender Atomkonzentration zurücktreten. In dem Masse, in dem die Moleküle weniger werden, wird auch die Bildung von H_2^+ gegenüber der Anregung der Atome geringer. Ein weiteres Argument zu Gunsten unserer Vorstellung scheint uns die Beobachtung von RICHARDSON [1] an der first type discharge zu sein. In dieser Entladung wird als Anregungsprozess die Anregung der Moleküle gegenüber ihrer Ionisierung stark bevorzugt. Richardson gibt an, dass das zwischen den roten und grünen Fulcherbanden liegende gelbe Gebiet in seiner Entladung gegenüber der Entladung im Geisslerrohr zurücktritt, was eben auch zeigt, dass ihr Auftreten mit der Möglichkeit der Bildung von H_2^+ in Verbindung steht.

Es bleibt schliesslich noch zu erklären, warum in der Schwingungsentladung auch bei kleinen Atomkonzentrationen die Balmerserie stark ist. Es handelt sich auch hier ähnlich wie in der obigen Betrachtung um die Konkurrenz der Wiedervereinigungsreaktion der Atome zu Molekülen mit der Anregung der Atome. Es ist ohne Weiteres verständlich, dass mit steigender Elektronendichte die Anregung bevorzugt werden muss und so auch bei einer kleinen Atomkonzentration die Balmerserie wegen der zunehmenden Häufigkeit der Anregungsprozesse verstärkt wird.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass die obige Deutung ganz allgemein für jeden Träger gilt, der durch irgend welche Reaktionen zerstört werden kann, also nur als Zwischenprodukt auftritt, bei dem also die Zerstörungsreaktion mit der Anregung des Trägers in Konkurrenz steht. Insofern ist natürlich die Zugehörigkeit der erhaltenen Linien des Viellinienspektrums zum H_2^+ auch nicht zwingend, vielmehr sind als Träger noch die sicherlich instabilen Gebilde H_4 und H_3^+ möglich. H_4 ist aber ein ziemlich hypothetisches Gebilde. Wäre H_3^+ als Träger anzunehmen, so müsste die gelbe Gruppe quadratisch mit der Molekülkonzentration zunehmen,

[1] O. W. Richardson, *Proc. Roy. Soc.*, **111**, 714 (1926).

da einmal die Bildung von H_2^+ und dann die chemische Folgereaktion, die erst H_3^+ erzeugt, von der Molekülkonzentration abhängen. Das lässt sich genau zwar nur durch Intensitätsmessungen entscheiden, scheint aber nach den qualitativen Beobachtungen der Abhängigkeit des Spektrums von der Atomkonzentration nicht sehr wahrscheinlich zu sein. Da nach dem allgemeinen Charakter der Entladungen die Anwesenheit ionisierter Träger nahe liegt, möchten wir daher zunächst versuchen, mit dem einfachsten der möglichen Träger, also dem H_2^+ auszukommen. Eine eindeutige Entscheidung ist nur möglich, wenn es gelingt, das Leuchten der verschiedenen Wasserstoffionen getrennt in Kanalstrahlen zu beobachten.

Zum Schluss sei noch eine Bemerkung über das kontinuierliche Wasserstoffspektrum angefügt. Wir fanden, dass in der Schwingungsentladung, in der wegen der hohen Elektronendichte sicherlich starke elektrische Felder zwischen den verschiedenen Gebilden vorhanden sind, das Kontinuum mit steigender Atomkonzentration mehr und mehr zurücktritt. Dieser Befund ist mit der Deutung des Spektrums nach Schüler und Wolf nicht zu verstehen. Durch die grosse Atomkonzentration sollten doch gerade in Gegenwart der elektrischen Felder die unter Ausstrahlung verlaufenden Rekombinationsprozesse vermehrt werden. Es scheint uns daher das Verschwinden des Kontinuums bei steigender Atomkonzentration auch in Gegenwart elektrischer Felder zusammen mit der alten Erfahrung in gewöhnlichen Entladungen, dass eine hohe Molekülkonzentration das Auftreten des Kontinuums begünstigt, ein indirektes Argument zu Gunsten der Franck-Blakcett'schen Deutung der Spekrums zu sein.

LA NATURE DE L'ASSOCIATION DES CORPS LIQUIDES

PAR M.

V. KOURBATOFF (Leningrad)

RÉSUMÉ. — La nouvelle théorie de la constitution des liquides associés ne distingue pas les liquides normaux et les liquides associés, mais elle affirme que tous les liquides sont plus ou moins associés selon leur individualité chimique et la température.

On distingue ordinairement les liquides associés par les écarts des différentes constantes, par exemple celles de PICTET-TROUTON, de RAMSAY et YOUNG, de KISTIAKOVSKY, etc..., des valeurs pour les liquides normaux. Mais il est impossible d'établir les valeurs idéales pour les liquides normaux. On sait, par exemple, que les soi-disant constantes de TROUTON, de KISTIAKOVSKY, de WALDEN, etc... varient considérablement pour les liquides normaux. Ainsi la division des liquides en normaux et associés, paraît être arbitraire.

Pour élucider cette question, le Laboratoire de la Chimie physique et colloïdale de l'Institut Technologique de Leningrad a étudié :

1° Les relations entre la pression de vapeur saturée et la température pour 200 liquides, par la méthode simplifiée de REGNAULT entre 25 millimètres et 900 millimètres ;

2° Les relations entre les chaleurs spécifiques et la température depuis les points de fusion jusqu'au point d'ébullition, pour 135 liquides ;

3° Les relations entre les chaleurs latentes de vaporisation et la température, pour 125 liquides ;

4° Les relations entre les chaleurs spécifiques de la vapeur et la température, pour 17 liquides ;

5° Les tensions superficielles, pour 36 liquides, surtout ceux qui ont le poids moléculaire élevé [1].

[1] Voir les *Mémoires de l'Institut Technologique*, Petrograd 1917 et Leningrad 1927.

De ces données, ainsi que des données des autres expérimentateurs, on déduit facilement ce qui suit :

1° La loi établie par REGNAULT, disant que les courbes représentant les relations entre la tension de la vapeur et la température, ne s'entrecroisent pas, peut être regardée comme la loi universelle

Les relations entre la pression de la vapeur et la température

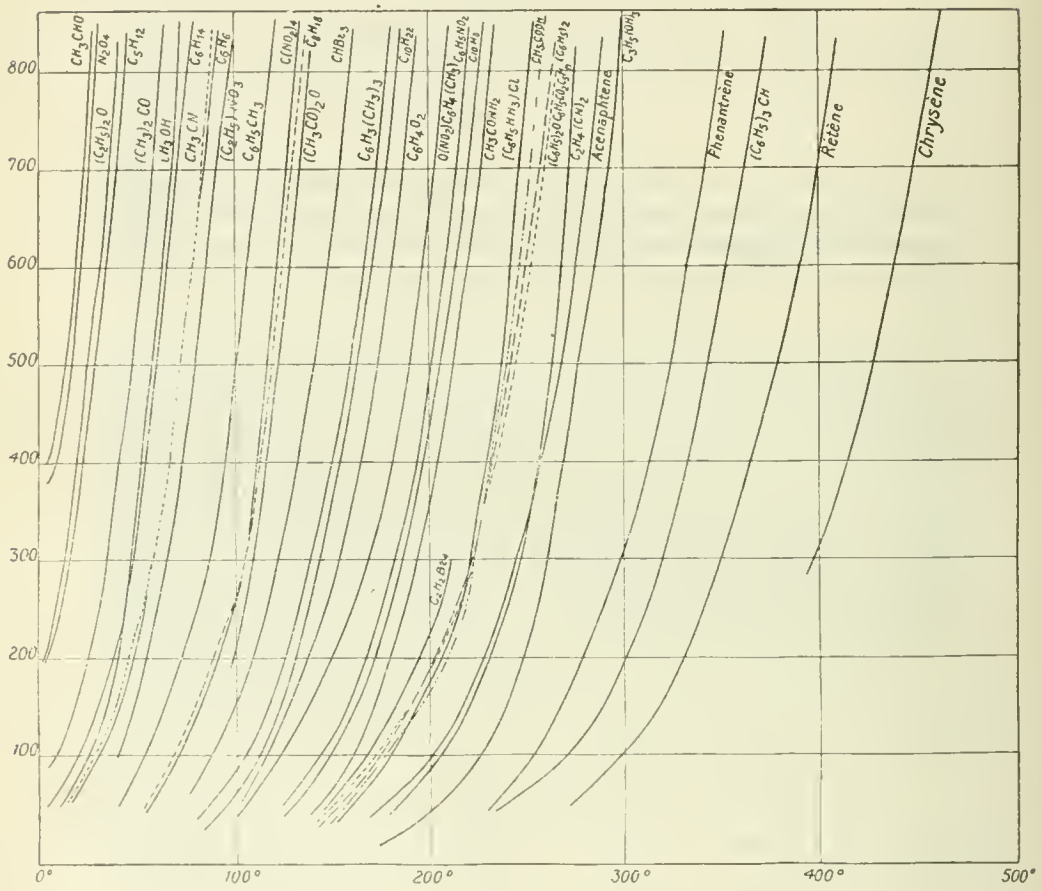


Fig 1

pour la vaporisation, pour la sublimation, et pour la dissociation des solides et des liquides. Ces courbes ne s'entrecroisent que sous un angle très aigu et seulement quand le degré de l'association d'un liquide est considérablement plus élevé que l'autre. (Voir la figure 1). Les courbes pour les liquides ayant

une constante diélectrique (ou le pouvoir inducteur spécifique) petite ou pour les liquides chimiquement inertes, ont une dérivée par la température moindre que les liquides au pouvoir inducteur (constante diélectrique) élevé ou les liquides qui se dissocient pendant la vaporisation, par exemple

$$(C_6H_5NH_3)Cl \rightleftharpoons C_6H_5NH_2 + HCl.$$

2° La fonction caractéristique de Ramsay et Young $T\frac{dp}{dt}$ à la température d'ébullition, peut être exprimée avec une approximation suffisante pour divers liquides par la formule :

$$T\frac{dp}{dt} = 6740 + 4{,}29\,T + nB + nC,$$

ou B pour chaque cycle C_6 et les groupes CO, NH_2, NO, CN est égal à 600, et C pour chaque groupe —OH et COOH est égal à 1500, n étant le nombre de groupes.

Tableau I

Les valeurs de $T\frac{dp}{dt}$ *à la température d'ébullition*

C_4H_{10}	7 940	$CH_3(CHO_2)$	8 240
$C_5H_{12}n$	8 170	$C_2H_5(C_2H_3O_2)$	8 470
$C_6H_{14}n$	8 350	$C_5H_{11}(C_2H_{11}O_2)$	8 960
$C_7H_{16}n$	8 060	$C_5H_{11}(C_6H_5CO_2)$	9 020
$C_8H_{18}n$	8 650		
$C_{10}H_{22}n$	8 600	$(CH_3)_2CO$	9 130
		$CH_3COCH_2COCH_3$	9 370
C_6H_6	8 600	$CH_3COC_6H_5$	8 000
$C_6H_5CH_3$	8 500	$(C_6H_5)_2CO$	9 080
$C_6H_4(CH_3)_2m$	8 600		
$C_6H_4C_2H_5$	8 510	$C_2H_5NH_2$	9 720
$C_6H_3(CH_3)_3$. Pseudocumène	8 900	$(C_2H_5)_2NH$	8 880
		$(C_2H_5)_3N$	8 400
$C_{10}H_8$	8 600	$C_2H_4(NH_2)_2$	9 800
$(C_6H_5)_2$	8 800	$C_6H_5NH_2$	9 000
$C_{14}H_{10}$	8 900	$C_6H_4CH_3NH_2$	9 900
CH_3Br	7 900		
CH_2Br_2	8 450	$HCOOH$	10 770
$CHBr_3$	8 500	CH_3COOH	10 580
CBr_4	8 700	C_2H_5COOH	10 900
C_6H_5Br	8 090	C_3H_7COOH	10 680
$C_2H_4Br_2$	8 230	C_4H_9COOH	10 030
		$CH_2ClCOOH$	11 200
$(C_2H_5)_2O$	8 380	$CHCl_2COOH$	10 400
$(C_5H_{11})_2O$	8 400	CCl_3COOH	10 180
$(C_6H_5CH_3)_2O$	8 500		
$(C_6H_5)_2O$	8 650		

Ainsi la fonction $T\frac{dp}{dt}$ s'accroît pour les corps, dont le caractère tautomère ou ionique est plus prononcé et le pouvoir réagissant plus grand ;

3° La chaleur spécifique des liquides normaux augmente en fonction linéaire de la température en première approximation (tableau II). La comparaison des formules pour les relations entre les chaleurs spécifiques et la température indique que la chaleur spécifique ne dépend pas du poids des atomes mais du nombre des atomes dans une molécule ;

Tableau II

Chaleur spécifique des liquides en fonction de la température

$$C_t = a + bt$$

	a	b
$C_5H_{12}n$	0,5121	+ 0,0006326
$C_6H_{14}n$	0,4595	+ 0,0009962
$C_7H_{16}n$	0,4972	+ 0,0009843
$C_8H_{18}n$	0,4969	+ 0,0010187
C_6H_6	0,3895	0,0011594
$C_6H_5CH_3$	0,3845	0,0010978
$C_6H_4(CH_3)_2m$	0,3899	0,0010420
$C_6H_3(CH_3)_3$ sym	0,4026	0,0008142
$CHCl_3$	0,2373	0,0003497
$CHBr_3$	0,1124	0,0008611
C_2H_5Br	0,2087	0,0006802
C_2H_5I	0,1613	0,00035294
$C_2H_4Cl_2$ sym	0,2525	0,001080
$C_2H_4Cl_2$ non sym	0,2921	0,000542214
$C_2H_4Br_2$ sym	0,1552	0,0002164
$C_2H_2Cl_4$ sym	0,1705	0,0005212
$C_2H_2Br_4$ sym	0,1073	0,000248
C_6H_5F	0,3472	0,000900
C_6H_5Cl	0,2995	0,0007658
C_6H_5Br	0,2204	0,0004882
C_6H_5I	0,1751	0,0002360
$C_6H_4Cl_2o$	0,2680	0,0003480
$C_6H_4Br_2o$	0,1168	0,00030506
$C_{10}H_7Br\ \alpha$	0,2158	0,000634
$(C_2H_5)_2O$	0,5283	0,0006214
$(C_5H_{11})_2O$	0,4912	0,000706
$(C_6H_5CH_2)_2O$	0,4150	0,00014564
$CH_3\ CHO_2$	0,4392	0,0007474
$(C_2H_5)_2C_2H_3O_2$	0,4408	0,0008698
$(C_5H_{11})\ (C_5H_{11}CO_2$	0,4420	0,000494
$(C_2H_5)\ C_6H_5CO_2)$	0,3734	0,000706
$(C_5H_{11})\ (C_6H_5CO_2)$	0,3826	0,0007598
$SiCl_4$	0,1894	0,00017734
$SiBr_4$	0,0997	0,00005214
$TiCl_4$	0,1803	0,00016564
$SnCl_4$	0,1383	0,00016216
Hg	0,03369	— 0,00012218
Cd	0,05909	+ 0,000039616
Sn	0,06457	— 0,00003281
Na	0,33496	— 0,00017408
K	0,2140	— 0,00020038

4° Pour plusieurs liquides associés ($C_6H_5NH_2$, m-$C_6H_4CH_3NH_2$ C_2H_5SCN, $C_6H_5CH_2OH$, C_6H_5CHO, o-$C_6H_4CH_3OH$ $HCONH_2$), on peut constater l'existence d'un minimum de la chaleur spécifique ;

5° La chaleur spécifique des métaux liquides diminue avec l'augmentation de la température ;

6° Les chaleurs spécifiques atomiques moyennes (tableau III)

Tableau III

Les chaleurs spécifiques atomiques moyennes $\frac{Mc}{n}$ (n nombre des atomes)

C_5H_{12}	2,14	$(C_2H_5)_3N$	2,48
C_6H_{14}	2,21	$C_2H_4(NH_2)_2$	3,56
C_7H_{16}	2,37	$C_5H_5NH_2$	3,65
		$C_6H_4(NH_2)(CH_3)$	3,16
C_8H_8	2,78	CH_3NO_2	3,73
$C_6H_5CH_3$	2,93	$C(NO_2)_4$	4,52
m-$C_6H_4(CH_3)_2$	2,89	$C_6H_5NO_2$	3,88
$C_6H_3(CH_3)_3$	2,84	o-$C_6H_4(CH_3)(NO_2)$	3,84
		CH_3CN	3,83
$C_{10}H_8$	2,54	C_6H_5CN	4,2
$(C_6H_5)_2$	3,92	$C_2H_4(CN)_2$	4,0
$C_{14}H_{10}$	3,93	CH_3OH	4,28
$C_{18}H_{12}$	6,0	C_2H_5OH	3,86
		$C_5H_{11}OH$	4,25
CH_3I	6,01	$C_2H_5(OH)_2$	4,44
$CHCl_3$	6,05	$C_3H_5(OH)_3$	5,12
$CHBr_3$	6,02	$HCOOH$	4,92
CCl_4	6,7	CH_3COOH	4,17
C_2H_5Br	3,05	C_2H_5COOH	3,85
C_2H_5I	3,4		
$C_2H_4Cl_2$	3,93	$SiCl_4$	6,80
$C_2H_4Br_2$	4,00	$TiCl_4$	7,14
$C_2H_2Cl_4$	5,66	$SnCl_4$	8,24
$C_2H_2Br_4$	7,7	$SiBr_4$	7,52
		$H(OH)$	6,0
C_6H_5F	3,23		
C_6H_5Cl	3,57	$AgCl$	9,3
C_6H_5Br	3,70	$AgBr$	7,2
C_6H_5I	4,50	AgI	8,9
o-$C_6H_4Cl_2$	3,90		
o-$C_6H_4Br_2$	4,53	$PbCl_2$	11,3
		$PbBr_2$	9,5
α-$C_{10}H_7Br$	4,14	PbI_2	9,7
C_6Cl_6	10,7		
$(C_6H_5)_2O$	2,70	Na	6,0
$(C_5H_{11})_2O$	2,78	K	5,3
$(C_6H_5CH_2)O$	2,24	Cd	3,8
		Hg	6,0
$H(HCO_2)$	3,41	Pb	5,8
$C_2H_5(C_2H_3O_2)$	2,59	Al	6,7
$C_5H_{11}(C_5H_{11}CO_2)$	2,70	Sb	6,2
$C_2H_5(C_6H_5CO_2)$	3,50		
$C_5H_{11}(C_6H_5CO_2)$	3,43	$LiNO_3$	5,4
		$NaNO_3$	7,1
$C_2H_5NH_2$	3,38	KNO_3	6,7
$(C_2H_5)_2NH$	1 90	$AgNO_3$	6,3

(la chaleur moléculaire divisée par le nombre des atomes dans une molécule) croit, si on passe des hydrocarbures aux éthers, aux cétones, aux alcools, aux acides, aux sels fondus et aux métaux fondus;

7° La fonction de PICTET-TROUTON $\frac{M\rho}{T}$, ou M est le poids moléculaire, ρ la chaleur de vaporisation, T la température d'ébullition, se varie individuellement, non seulement pour les corps d'autre constitution chimique, mais même pour les isomères (tableau IV).

TABLEAU IV

Les valeurs de $\frac{M\rho}{T}$. *La relation de Trouton*

	t	$\frac{M\rho}{T}$
He	— 269°	6
A	— 185°	19
H_2	— 257°	12,9
N_2	— 196°	17,8
O_2	— 183°	18,2
CL_2	— 34°,5	18,4
Br_2	58°,5	21,4
I_2	185°,4	21,7
C_4H_{10}	+ 0°,4	19,1
C_5H_{12}	+ 36°,2	19,3
C_6H_{14}	+ 68°,9	19,4
C_7H_{16}	+ 98°,4	20,7
C_8H_{18}	+ 125°,8	20,1
C_6H_5	80°,2	20,6
$C_6H_5CH_3$	110°,7	20,0
$C_6H_4(CH_3)_2$	139°,5	20,8
$C_6H_3(CH_3)_3$	164°,4	20,7
$C_{10}H_8$	217°,7	19,8
$(C_6H_5)_2$	254°,9	17,3
$C_{14}H_{10}$	342°	18,4
$C_{12}H_{12}$	448°,5	15,6
CH_2Br	30°	19,7
CH_2I	42°,3	20,0
CH_2Cl_2	41°,6	20,0
$CHCl_3$	61°,2	21,2
$CHBr_3$	150°,9	21,5
CCl_4	76°,8	20,4
C_2H_5Cl	14°	20,2
C_2H_5Br	38°,4	21,2
C_2H_5I	72°,2	21,0
$C_2H_4Cl_2$ sym	83°,7	20,2
$C_2H_4Cl_2$ non sym	57°,7	21,0
$C_2H_4Br_2$ sym	131°,1	20,3
$C_2H_2Cl_4$ sym	147°	21,2
C_6H_5F	85°,2	21,2
C_6H_5Cl	132°	20,5
C_6H_5Br	156°,2	20,3

	t	$\frac{M_0}{T}$
C_6H_5I	188°,5	20,4
o–$C_6H_4Cl_2$	178°	20,1
o–$C_6H_4I_2$	225°	19,0
C_6H_6	327°	16,8
α–$C_{10}H_7Br$	280°,6	20,7
$(C_2H_5)_2O$	34°,6	20,7
$(C_6H_{11})_2O$	171°,7	19,0
$(C_6H_5CH_2)_2O$	298°	18,5
CH_3HCO_2	31°,9	21,7
$C_2H_5(C_2H_3O_2)$	77°,2	21,8
$C_6H_{11}(C_5H_{11}CO_2)$	190°	11,2
$C_2H_5(C_6H_5CO_2)$	212°,8	20,0
$C_6H_{11}(C_6H_5CO_2)$	257°,3	18,9
$(CH_3)_2CO$	56°,1	21,9
$CH_3COC_6H_5$	203°,7	19,8
$(C_6H_5)_2CO$	305°,4	20,3
$C_6H_4(CO)_2$	184°,2	22,0
$C_2H_5NH_2$	16°,6	19,5
$(C_2H_5)_2NH$	55°,5	21,9
$(C_2H_5)_3N$	101°,2	18,2
$C_2H_4(NH_2)_2$	123°,5	22,3
$C_6H_5NH_2$	184°,3	22,3
o–$C_6H_4(CH_3)(NH_2)$	200°,3	22,1
CH_3NO_2	101°	21,6
$C(NO_2)_4$	127°	20,9
$C_6H_5NO_2$	210°,1	22,0
o–$C_6H_4(NO_2)(CH_3)$	222°,3	21,1
m–$C_6H_4(NO_2)CH_3$	232°	21,3
CH_3CN	81°,6	19,3
C_6H_5CN	191°,3	19,5
CH_3OH	64°,7	24,9
C_2H_5OH	78°,3	25,6
C_4H_9OH	107°	26,6
$C_5H_{11}OH$	131°	27,1
$C_6H_{17}OH$	160°	27,2
$C_2H_4(OH)_2$	193°	25,7
o–$C_6H_4(CH_3)(OH)$	191°,8	22,3
$HCOOH$	101°,4	14,5
CH_3COOH	118°,5	14,8
$CH_2ClCOOH$	189°,4	21,5
$CHCl_2COOH$	194°,9	22,0
CCl_3COOH	197°	23,4
CH_3CONH_2	221°	24,2
Hg	359°,8	22,2
Cd	778°	25,7
Zn	906°	25,5
CsCl	1303°	23,7
RbCl	1385°	22,8
KCl	1415°	25,8
NaCl	1440°	26,3
LiCl	1380°	22,6
NaOH	1300°	20,0
KOH	1324°	20,3

Elle augmente avec l'augmentation de la température d'ébullition et elle a un maximum pour les corps normaux, bouillant vers 150°.

Elle diminue pour les liquides ayant le point d'ébullition élevé, par exemple pour chrysène $T_{eb} = 448{,}5$, $\frac{M\varphi}{T} = 15{,}6$ tandis que pour diisoamyle nous avons $T_{eb} = 159{,}6$ et $\frac{M\varphi}{T} = 21{,}1$.

Cette diminution peut être expliquée par l'approximation de la température réduite d'ébullition à la température critique (la loi de GULDBERG corrigée par l'auteur en 1907). On sait qu'on a la température critique quand la chaleur de vaporisation est zéro (tableau V) ;

TABLEAU V

Les températures d'ébullition réduites
(La loi de Guldberg modifiée)

He	0,81	C_6H_5F	0,59
Ne	0,61	C_6H_5Cl	0,63
A	0,58	C_6H_5Br	0,64
Kr	0,58	C_6H_5I	0,64
Nt	0,57		
		$(CH_3)_2O$	0,51
CH_4	0,58	$(CH_3)O(C_3H_5)$	0,66
C_2H_6	0,60	$(C_3H_5)_2O$	0,64
C_3H_8	0,64		
C_5H_{12}	0,66	CH_3CHO_2	0,64
C_6H_{14}	0,67	$C_2H_5CHO_2$	0,65
C_7H_{16}	0,69	$C_2H_3C_2H_3O_2$	0,67
C_8H_{18}	0,70	$C_5H_{11}C_2H_3O_2$	0,69
		$C_5H_{11}C_5H_{11}O_2$	0,76
C_6H_6	0,63		
$C_6H_5CH_3$	0,65	CH_3OH	0,66
$C_6H_4(CH_3)_2$	0,65	C_2H_5OH	0,68
$C_6H_3(CH_3)_3$	0,68	C_3H_7OH	0,69
		C_4H_9OH	0,66
CH_3Cl	0,60	$C_5H_{11}OH$	0,70
C_2H_5Cl	0,63		
$C_2H_4Cl_2$	0,64	CH_3CN	0,65
$C_2H_4Br_2$	0,69	C_2H_5CN	0,66
$CHCl_3$	0,63	C_6H_5CN	0,67
CCl_4	0,63		

8° La nouvelle détermination de la chaleur spécifique du mercure indique, que la chaleur de vaporisation est égale à $69{,}7 \pm 0{,}3$ % cal. et que la fonction $\frac{M\varphi}{T}$ est égale à 22,2 donc beaucoup plus élevée que pour les corps normaux, bouillant à la même température ;

9° La valeur de $\frac{M\varphi}{T}$ croît quand on passe des liquides ayant une constante diélectrique faible aux liquides conducteurs ;

10° Pour les températures qui ne sont pas trop éloignées de

la température d'ébullition, on peut exprimer la chaleur spécifique de la vapeur en fonction linéaire de la température.

11° A la température donnée, le quotient entre la chaleur spécifique de la vapeur à pression constante et la chaleur spécifique du liquide est voisin de 0,66, mais il est un peu moindre pour les liquides associés. Ainsi on peut déduire de la chaleur spécifique du liquide, la chaleur spécifique de la vapeur à la même température, avec une approximation suffisante pour l'évaluation de la pression interne (Tableau VI).

TABLEAU VI

Les relations entre les chaleurs spécifiques des liquides et des vapeurs et les températures :

		a	*b*
C_5H_{12}	liquide	0,5121	+ 0,0006326
	vapeur	0,3070	0,0008906
C_6H_{14}	liquide	0,4955	0,0009362
	vapeur	0,2929	0,00089372
C_8H_{18}	liquide	0,4969	0,0010187
	vapeur	0,2749	0,0010921
C_6H_6	liquide	0,3895	0,0011594
	vapeur	0,2231	0,0010213
$C_6H_5CH_3$	liquide	0,3845	0,0010978
	vapeur	0,2327	0,00075606
CH_3I	liquide	0,1780	0,0014132
	vapeur	0,1150	0,0006948
$CHCl_3$	liquide	0,2373	0,0003497
	vapeur	0,1093	0,00053406
CCl_4	liquide	0,1996	0,0003275
	vapeur	0,1183	0,0002472
$C_2H_4Br_2$	liquide	0,2087	0,0006802
	vapeur	0,1367	0,0003212
$C_2H_4Cl_2$	liquide	0,2921	0,00054214
	vapeur	0,2037	0,0004278
$(C_2H_5)_2$	liquide	0,5823	0,0006214
	vapeur	0,3546	0,00057554
$(CH_3)(HCO_2)$	liquide	0,4392	0,0007474
	vapeur	0,3063	0,00028270
$(C_2H_5)(C_2H_3O_2)$	liquide	0,4419	0,0008762
	vapeur	0,2675	0,000714
CH_3OH	liquide	0,5886	0,001188
	vapeur	0,3193	0,00066586
C_2H_5OH	liquide	0,5531	0,0017503
	vapeur	0,3280	0,001000

Relation entre la chaleur spécifique du liquide C_l et la chaleur spécifique de la vapeur C_v à volume constant

	$\frac{C_l - C_v}{C_l}$
C_5H_{12}	0,388
C_6H_{14}	0,407
C_8H_{16}	0,414
C_6H_6	0,419
$C_6H_5CH_3$	0,423
CH_3I	0,537
$CHCl_3$	0,467
CCl_4	0,450
C_2H_5Br	0,486
C_6H_5F	0,436
$(C_2H_5)_2O$	0,338
$CH_3(CHO_2)$	0,423
$C_2H_5(CHO_2)$	0,421
Moyenne	0,444
HOH	0 661

12° Si l'on compare les fonctions considérées comme caractéristiques pour l'association des liquides (fonctions de PICTET-TROUTON, RAMSAY et YOUNG, KISTIAKOVSKY, la chaleur moyenne atomique à des températures correspondantes, $\frac{(M_v)^{2/3}\cdot\gamma}{T}$, $\frac{(M_v)^{1/3}\cdot\gamma}{T}$, etc.), on constate qu'il n'y a pas de limite déterminée entre les liquides normaux et associés. Mais on peut ranger tous les liquides en une série commençante par le liquide le moins associé (He liquide) et aboutissant au plus associé (SiO_2 fondue, ou les carbures fondus) :

a) Les gaz nobles (He, Ne,..).

b) Les molécules diatomiques

(H_2, N_2, CO..... Br_2, I_2)

c) Les hydrocarbures saturés aliphatiques.

d) Les hydrocarbures non saturés aliphatiques.

e) Les hydrocarbures aromatiques.

f) Les hydrocarbures halogenés

(CH_3F..... C_6Cl_6)

g) Les aldéhydes et les cétones.

h) Les nitro, amino, nitrilo-composés de la série aliphatique et surtout de la série aromatique.

i) Les alcools depuis CH_3OH jusqu'à ceux ayant beaucoup d'hydroxyles.

j) Les acides et surtout les acides polyvalents.

k) L'eau.

l) Les sels fondus.

m) Les métaux fondus.

Dans la série totale, ainsi que dans chacune de nos subdivisions, on constate l'augmentation de l'association parallèlement à l'augmentation du pouvoir réagissant des molécules et du pouvoir inducteur spécifique (constante diélectrique) du corps. La série commence par les gaz inertes liquéfiés, au milieu nous voyons les molécules tautomères (CH_3COH, CH_3COCH, $C_6H_5NO_2$, $C_6H_5NH_2$) et à la fin des électrolytes typiques (les acides, les sels) ;

13° Le parallèlisme entre l'augmentation de l'association avec l'augmentation du pouvoir réagissant des corps et de leur constante diélectrique, peut être expliqué par l'augmentation de l'attraction entre les molécules ou de la pression interne ou de $K = \frac{a}{v^2}$ dans la formule de VAN DER WAALS. Cette augmentation est provoquée par l'échange des ions ou des électrons, dans le cas des sels fondus ou métaux fondus. Par exemple, on peut écrire des équations symboliques :

$$\underset{\text{I}\ \text{I}}{\text{NaCl}} + \underset{\text{II}\ \text{II}}{\text{NaCl}} \rightleftarrows \underset{\text{I}\ \text{II}}{\text{NaCl}} + \underset{\text{II}\ \text{I}}{\text{NaCl}}$$

et pour le sodium liquide :

$$(Na^+ + e) + (Na^- + e) \rightleftarrows (Na^+ + e) + (Na^+ e),$$

ou Na^+ est le ion de sodium, e l'électron.

Pour l'eau, l'échange :

$$\underset{\text{I}\ \text{I}}{\text{H(OH)}} + \underset{\text{II}\ \text{II}}{\text{H(OH)}} \rightleftarrows \underset{\text{I}\ \text{II}}{\text{H(OH)}} + \underset{\text{I}\ \text{II}}{\text{H(OH)}}$$

est très vraisemblable.

Pour les liquides non ionisables, par exemple pour $CHCl_3$ ou $(C_2H_5)_2O$ on peut admettre soit une déformation des molécules à l'intérieur du liquide, soit l'influence des dipoles, ou celle des charges électrostatiques des ions ou des atomes, qui est plus prononcée si la concentration des molécules ionisables est plus grande.

Suivant cette théorie, l'association des liquides doit augmenter avec l'augmentation du nombre des ions dans la molécule, avec l'augmentation de la valence des ions ou avec l'augmentation du nombre des électrons de valence de l'atome du métal. Cette indication se

vérifie par l'augmentation de la température d'ébullition (et de fusion en plusieurs cas) dans plusieurs séries par exemple :

HCl	$Na^{+} + e$
H_2SO_4	$Mg^{++} + 2e$
H_3PO_4	$Al^{+++} + 3e$
H_4SiO_4	$Si^{++++} + 4e$.

14° On peut caractériser l'association du liquide par sa pression interne, ou par l'attraction entre les molécules. En représentant cette attraction comme une valeur de la pression extérieure, qui agit sur la surface du liquide, on évalue la pression interne par la formule $K = A\ (C_l - C_r)\ \frac{d_0}{\alpha}$ ou C_l est la chaleur spécifique du liquide, c_v la chaleur spécifique de la vapeur à volume constant, d_0 la densité à 0°, α le coefficient de dilatation du liquide. Pour les liquides normaux, cette formule donne presque les mêmes résultats que la formule thermodynamique ;

15° D'après des données expérimentales, on évalue (tableau VII)

Tableau VII

La pression interne des liquides

	t	p
C_5H_{12}	0°	3650 atm.
	20°	3340
	50°	3030
C_6H_{14}	0°	4330
	20°	4215
	50°	4102
	80°	3830
C_7H_{16}	0°	5430
	20°	5480
	40°	5240
C_6H_6	0°	4590
	20°	4650
	40°	4680
$C_6H_5CH_3$	0°	5740
	20°	5685
$C_6H_3(CH_3)_3$	0°	6950
	20°	6940
	150°	6460
CH_3I	0°	7240
$CHCl_3$	0°	6060
	20°	5420
	40°	5300

	t	p
$CHBr_3$	0°	7790
	20°	7210
	40°	6730
	100°	5750
CCl_4	0°	5110
	20°	5050
	40°	5000
C_2H_5Br	0°	4570
C_2H_5I	0°	5670
$C_2H_4Cl_2$ sym	0°	5060
	20°	5110
$C_2H_4Br_2$ sym	0°	1540
	20°	1610
$C_2H_2Cl_4$	0°	2270
$C_2H_2Br_4$	0°	8100
C_6H_5F	0°	5940
	40°	6100
C_6H_5Cl	0°	6430
C_6H_5Br	0°	6160
C_6H_5I	0°	7200
	50°	3760
$(C_2H_5)_2O$	0°	3620
	20°	3320
	40°	3200
$(C_5H_{11})_2O$	0	5340
	20°	5410
	40°	5420
$CH_3(CHO_2)$	0°	5530
	20°	5710
$C_2H_5(C_2H_3O_2)$	0°	6010
	40°	5810
	80°	5330
$C_5H_{11}(C_2H_3O_2)$	0°	6839
o–$C_6H_4(CH_3)(NH_2)$	0°	10860
	40°	10890
	100°	10070
$C_5H_6NO_2$	0°	9900
	40°	10500
	50°	2450
CH_3OH	0°	9200
	20°	9240
	40°	8700
C_2H_5OH	0°	11070
	40°	10420
	80°	11200
$C_2H_4(OH)_2$	0°	20110
	20°	18590
	40°	17380
	100°	17360

	t	p
$C_3H_5(OH)_3$	0°	31600
	40°	32100
	100°	33920
HCOOH	0°	13270
	100°	14520
CH_3COOH	0°	9930
	40°	11200
Na	250°	24800
K	100°	18200
Cd	300°	80000
Hg	20°	54400
Sn	280°	58700
Pb	400°	58300
Bi	296°	62600
$AgNO_3$	240°	55400
KNO_3	350°	84500
$NaNO_3$	350°	88000
SiO_2	fondu	20.000.000
SiO_2	amorphe	40.000.000

la pression interne (K) des hydrocarbures à 2000-3000 atmosphères, des hydrocarbures aromatiques à 4000-6000, des hydrocarbures halogénés à 3000 (CH_3F)-8000 ($C_6H_4I_2$) ; la valeur pour les aldéhydes, cétones, nitrodérivés, aminodérivés de la série aliphatiques est de 5000-15000 ; pour les mêmes dérivés de la série aromatique de 7000-30000 ; pour les alcools de 9000 (CHOH) jusqu'à des dizaines de mille pour les alcools polyatomiques et surtout pour les sucres fondus, et presque les mêmes valeurs pour les acides organiques ;

16° Pour l'eau à basse température, on ne peut pas évaluer K (pression interne) parce que le coefficient de dilatation est négatif au-dessous de + 4°, mais on peut indirectement démontrer qu'au maximum la pression interne ne dépasse pas 75000 atmosphères au voisinage de + 35° (minimum de la chaleur spécifique). Elle diminue vers les températures plus basses ainsi que vers les plus élevées.

Pour comprendre ce fait, on peut supposer que dans l'eau au-dessous de + 4° existent les centres de cristallisation qui se forment incessamment et se détruisent. Les ions H^+ et OH^- de ces groupements quasi cristallins, ne peuvent échanger avec les ions des molécules voisines, de l'eau amorphe. Donc l'attraction entre les molécules est partiellement abaissée. Avec l'augmentation de la température, le nombre des centres cristallins diminue et la pression interne augmente si considérablement qu'une diminution du volume d'eau est provoquée ;

17° Dans les cas des métaux fondus, on trouve des valeurs de la pression interne de 20000 pour le potassium, 80000 pour le cadmium, et on doit attendre des valeurs de centaines de mille d'atmosphères pour les métaux polyvalents. On trouve presque les mêmes valeurs pour les sels fondus. Les valeurs augmentent avec l'augmentation de valence des ions de la molécule. Ainsi pour le quartz fondu, on évalue la pression interne à vingt millions d'atmosphères, une valeur énorme, qui explique la dureté extrême de ce corps amorphe ;

18° On voit que la pression interne du liquide ainsi que le degré d'association augmentent quand on passe à un liquide contenant plus d'ions dans la molécule ;

19e D'après la théorie on peut parler du poids moléculaire des liquides non ionisables et n'ayant pas d'échange ionique entre les molécules. Dans les liquides associés toutes les molécules, dont la constitution est donnée par la formule chimique, échangent toujours les ions des molécules. On peut dire que les molécules séparées n'existent pas dans les liquides fortement associés. On peut dire aussi que la molécule de l'eau liquide est égale à la masse donnée de l'eau, sans distinction s'il s'agit d'une goutte d'eau, ou de l'ensemble des océans de notre planète ;

20° Il est possible que la nature des corps liquides soit encore plus compliquée ; pour l'hélium liquide, on doit évaluer la pression interne comme très petite, parce que, entre les molécules, n'interviennent peut-être que les forces d'attraction newtonienne. Entre les molécules contenant plusieurs atomes, peuvent intervenir, non seulement les forces des dipoles, les forces causées par la déformation des molécules, mais encore on peut prévoir la formation des complexes et la formation des centres de la cristallisation à des températures non éloignées du point de fusion, comme par exemple des molécules complexes de Sutherland ou des molécules polimérisées d'Antonoff. Toutes ces formations produisent les écarts de second ordre dans les propriétés thermiques des corps ;

21° La nouvelle théorie de la constitution des liquides associés ne distingue pas les liquides normaux et les liquides associés, mais elle affirme que tous les liquides sont plus ou moins associés, selon leur individualité chimique et la température ;

22° La théorie qui explique l'augmentation de l'association des liquides par l'échange ionique, rapproche les phénomènes de l'association, de l'ionisation, avec :

1) Le pouvoir réagissant du corps donné ;

2) Sa constitution ionique ;

3) Sa constitution atomique ;

4) Les valeurs des charges électriques des ions, ou le nombre des électrons de valence des atomes des métaux.

Elle rapproche la constitution des liquides associés, par exemple du sel fondu, à la constitution des cristaux formés par des ions, qui échangent leurs électrons incessamment ;

23° Ainsi la condensation de la vapeur en liquide, doit être considérée surtout pour les corps associés, comme une réaction en plus grande partie chimique. On doit aussi affirmer que la valeur de l'attraction entre les molécules, ou de l'association, dépend surtout de la valeur des ions, c'est-à-dire d'une fonction chimique du corps donné ;

24° La représentation proposée de considérer l'association comme échange ionique, est basée sur des expériences nombreuses et assez difficiles et délicates. Il reste beaucoup à faire dans le domaine de la science où les forces chimiques et les forces physiques interviennent ensemble.

La nouvelle représentation de la nature de l'eau liquide donne des conséquences nombreuses relativement aux phénomènes de la dissolution, aux phénomènes de l'ionisation des électrolytes, aux phénomènes colloïdaux et aux phénomènes biochimiques.

MECHANISM OF COMBUSTION

BY

A. EGERTON (Oxford)

RÉSUMÉ. — La signification de la température d'inflammation, les facteurs qui influent sur elle et les phénomènes qui l'accompagnent sont discutés.

L'action des substances inhibitrices dans l'élévation de la température d'inflammation est étudiée, certains métaux oxydables à l'état de vapeur ayant un rôle particulièrement actif. D'après l'attitude de ces substances on peut considérer les stades initiaux de la combustion des hydrocarbones comme des réactions de chaîne ; les travaux de nombreux chercheurs sont passés en revue au point de vue d'un tel mécanisme.

(1) INTRODUCTION

As a result of some investigations [1] on the behaviour of so called « antiknock » substances, we have been led to realise the importance of the slow processes of combustion which take place prior to ignition. In order to elucidate why such small quantities of these substances were effective, it was necessary [2] to picture these slow processes of combustion as chain reactions, and to study some phenomena of ignition. Several investigators have brought other evidence relating to those matters, so that it seems opportune to indicate some of the questions afoot.

[1] EGERTON and GATES, *J. Inst. Petroleum Tech.*, **13**, 61, 244 (1927) or *Nature*, March 19 and November 12, 1927.

[2] EGERTON, *Nature*, January 7, 1928 and July 7, 1928.

(2) Igniting Temperatures

Ignition is associated with the « start of inflammation ». Whether a substance will inflame or not depends mainly on the reaction velocity and the rate of loss of heat from the system. The « ignition point » is therefore dependent on the conditions of the experiment ; in fact in the extreme case of a combustible mixture enclosed in a perfectly heat insulated chamber, the reaction velocity which has at the outset a small positive value, would automatically accelerate and ignition would ensue. The closest approach to a temperature of ignition is made when a mixture is suddenly compressed to a point at which the heat of compression causes inflammation. Even then, the loss of heat factor has to be taken nto account and it is difficult to arrive at a definite temperature of ignition [1] — the temperature at which under defined external conditions the rate of gain of heat exceeds the rate of loss of heat such that the reaction rate autoaccelerates [2]. Under ordinary circumstances (e. g. ignition by introduction of the combustible into a heated vessel) solid or liquid surfaces in the neighbourhood of the combustible mixture, the diffusivity of the admixed gases, the density and the degree of admixture, besides the temperature, influence the rate, for on these factors depend the life and frequency of collision of those molecules most likely to react. (Our ignition experiments were largely carried out in a type of Moore Ignition Apparatus as described in the papers cited).

In front of an advancing flame there is a narrow region in which the gases are heated to the temperature of ignition. The temperature of ignition does not correspond with that of inflammation which is no doubt very much higher, but the interval between ignition and inflammation is very short, for once the ignition temperature is reached, the rate of change of the reaction rate is very great and the proportion of molecules in sufficiently high energy states to radiate in the visible region rapidly increases. In some cases, below the igniting temperature, a certain proportion of the molecules radiate visibly, but the excitation is then chemical rather than thermal. Pentane for instance luminesces at least

[1] Tizard and Pye, *Phil. Mag.*, I, 1094, (1926).

[2] This applies in the case of thermal activation — when chain reactions predominate, the conditions for autoacceleration have been formulated by Semenof (see *Z. Physik*, 48, 571 (1928).

150° below the temperature at which it ignites when allowed to drop into a silica tube. Not only luminescence, but ionisation may accompany these processes of excitation amongst the more energetic molecules. The experimental evidence appears to be that, in flames, ionisation is merely an accompaniment of combustion of thermal origin (1). Reaction no doubt (2) occurs most readily amongst those molecules that suffer the greatest disturbance, but as yet there is little evidence that ionisation is essential to the initiation of combustion. One may note in this connection the work of BUSSE (3) on ionisation during oxidation of phosphorus and that of BENNETT (4) in the case of hydrocarbons.

(3) ACTION OF INHIBITORS

Davy first drew attention to the inhibiting effect of one combustible substance on another. Recently the matter has received particular attention owing to the remarkable effect of very small quantities of highly combustible substances, such as lead tetraethyl, in stopping 'knocking' in internal combustion engines. It has been found that a number of metallic substances have a similar effect e. g. selenium diethyl, iron carbonyl, thallium vapour, potassium vapour and to a lesser degree organic substances e. g. aniline, phenol, and quinone. These substances all raise the igniting temperature under certain circumstances provided they are given the opportunity to react on the gas mixture prior to ignition(5) They definitely act as inhibitors of the reactions occurring prior to ignition, as the work of MOUREU and DUFRAISSE, CALLENDAR and MARDLES and EGERTON and GATES has shown.

Experiments have provided the following facts :

a) That antiknocks have the same order of effectiveness in raising the igniting temperature when introduced in the vapour state as when introduced as a solution in the combustible liquid.

b) The vapour of the metals have much the same effectiveness

(1) GARNER and SAUNDERS, *Trans. Faraday Soc.*, 22, 281 (1926) and 23, 242, 248, 256.

(2) FINCH and COWAN, *Proc. Roy. Soc.*, **116**, 529 (1927) ; FINCH and HODGE, *Nature*, Nov. 12, 1927.

(3) BUSSE, *Ann. Physik* 82, 873 and 83, 80 (1927).

(4) BENNETT, *Trans. Faraday Soc.*, 23, 311 (1927), and BENNETT and MARDLES, *J. C. S.*, 3155 (1927).

(5) EGERTON and GATES, *l. c.* ; WEERMAN, *J. Inst. Pet. Tech.*, 13, 61 (1927).

as their metallorganic compounds (1) so that the metal atom is the effective constituent.

c) That the metal atom is in an incipient state of oxidation, and apparently only those substances act as antiknocks which can be reduced to a lower state of oxidation (2).

The small quantity needed is accounted for partly by their action in breaking the chains of reaction molecules responsible for the processes of slow combustion and partly by the regeneration of the inhibitor. Organic inhibitors probably act in a similar manner forming comparativaly stable oxidation products, but they themselves undergo combustion and therefore larger quantities are needed.

d) The action of the inhibitor is most marked upon the combustion of aldehydes.

The same kind of inhibitors influence the oxidation of liquid aldehydes etc., about which so much has been learnt from the work of MOUREU and DUFRAISSE : but not all of the inhibitors effective in the latter case can be utilised as inhibitors of gaseous combustion. There is no question that a system containing liquid droplets ignites at a lower temperature than a similar but completely vaporised mixture (3). Oxygen, retained by the surface molecules, probably peroxidises them and as evaporation proceeds a region of high activity is provided which readily starts off the reaction chains set up in the vapor. There is no evidence that the inhibitors act only in the liquid state, their main action appears to be that of breaking the chains set up in the vaporised mixture. The effect of inhibitors on the ignition of aldehydes is marked. Aldehydes however, ignite at very much lower temperatures than the corresponding hydrocarbons. Nevertheless the addition of aldehydes in small quantities to the hydrocarbons does not appreciably affect the igniting characteristics of the hydrocarbon. This effect of concentration on the transmission of the reaction chains is very significant. The igniting temperature is also sensitive to change in oxygen concentration. With hydrocarbons and aldehydes there is no effect of addition of lead ethyl in an atmosphere

(1) The stability of the molecules and proximity of the organic radicles to the reacting atoms affect the behaviour of these compounds to some extent, e. g. Lead Ethyl and propyl are more effective than lead methyl or butyl.

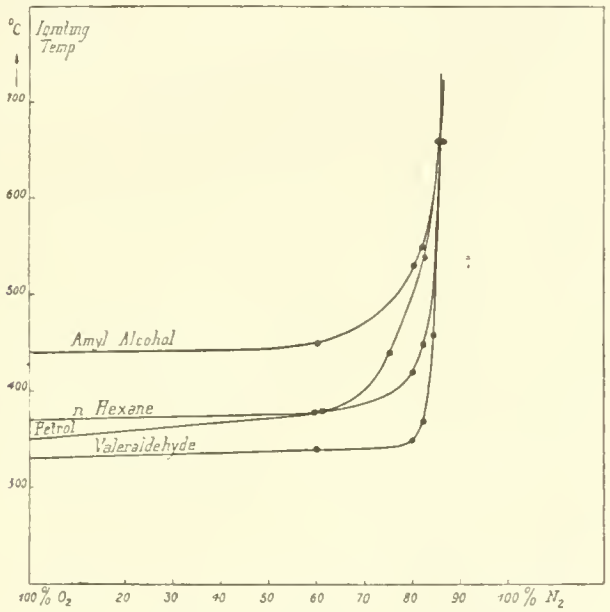
(2) EGERTON and GATES, *l. c.*, WEERMANN, *J. Inst. Pet. Tech.*, **13**, 61 (1927).

(3) CALLENDER and others, *Engineering*, Feb., 1927, (See also EGERTON and GATES, *l. c.*, p 265).

of oxygen but with alcohol, there is an effect greater than in air as the following figures illustrates :

	Air	Air in Presence of 0,1 % Lead Ethyl	O_2	O_2 in Presence of 0,1 % Lead Ethyl
Petrol	550° C	575° C	320° C	320° C
Acetaldehyde	470	650	175	175
Alcohol	485	490	415	430

In the former two cases, probably the reaction chain is transmitted too easily for the inhibitor to be effective. The curves shows the effect of increasing the concentration of nitrogen in the atmosphere.



It is only in the region sensitive to change of composition between about 60 and 85 0/0 that the inhibitors have an appreciable effect in the case of the hydrocarbons and aldehydes.

Investigations of a more quantitative nature are in progress which it is hoped will provide further information. The completely vaporised combustible mixture with or without inhibitor is let into a vessel heated to a constant temperature, the progress of the reaction is thereafter tested by removing small samples at definite intervals and submitting them to microgas analysis.

(3) Initial stages of combustion

It has been observed by Callender (l. c.) and by Mardles [1] and by Lewis [2] that combustion becomes appreciable (for given conditions as to mixture and nature and extent of the surface of the vessel) at a fairly definite temperature-(the temperature of initial combustion.) Brunner and Rideal [3] find however, that in the case of n hexane, no such temperature exists but that an induction period may hide the appearance of combustion. They adduce that a certain peroxide (or «moloxide») concentration is needed before reaction commences, and that the preliminary moloxide formation is a surface reaction, inhibited by aniline etc., and accelerated by pumice. Our own observations on igniting temperatures led to the view that reaction centres of high energy were formed in the body of the gas, and from these chain reactions were propagated, and that these reaction centres were necessary for the setting up of ignition. Brunner and Rideal's observation is in accord with this, but ascribes the formation of the «moloxide» to the surface which is not in agreement with the effect of surface in raising ignition temperature. It is probable that both at the surface of liquid drops, as already pointed out, and with vapour adsorbed on the surface, that moloxide formation is facilitated, but at higher temperatures where ignition is immanent, the effect of the surface in breaking the chains is predominant. The effect of the surface, of oxygen concentration and of the behaviour of metallic inhibitors are clearly related and further experiments are necessary. We have thought that the most reasonable view to take of the initial stage of reaction in the body of the gas is the temporary formation of a peroxide (or moloxide) in a high energy state by the direct addition of the molecule of combustible to an activated oxygen molecule. The chains being subsequently transmitted by the reactants e. g.

$$CH_3 - CH_3 + O_2^* \rightarrow CH_3CH_3O_2^* \rightarrow CH_3CHO + H_2O^*$$

and

$$H_2O^* + O_2 \rightarrow O_2^* + H_2O.$$

[1] Mardles, *J. C. S.*, 872 (1928).
[2] Lewis, *J. C. S.*, 1555 (1927).
[3] Brunner and Rideal, *J. C. S.* 1102 (1928).

The attack of oxygen on a hydrocarbon would thus begin according to the scheme, for instance.

$$\begin{array}{l} C_3H_7\cdot CH_3 \rightarrow C_3H_7CH_3O_2^* \rightarrow C_3H_7CHO + H_2O^* \\ \quad + O_2^* \qquad\qquad\qquad\quad \downarrow \quad + O_2^* \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad C_3H_7\cdot CO_3H \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \downarrow \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad C_2H_5CHO + CO + H_2O^*. \end{array}$$

The possibilities of other reactions in the case of such complicated molecules are numerous, particularly once the reaction is set afoot and energy is available to effect hydroxylations and thermal decomposition (1).

Even in the much simpler case of hydrogen and oxygen which Hinshelwood and Hinshelwood and Gibson (2) have so carefully studied, the cause of the reaction is not certain ; that a termolecular reaction $2H_2 + O_2 = H_2O^*$ precedes the activation of the oxygen and transmission of the chain fits the facts slightly better than the view that $H_2 + O_2 = H_2O_2^*$, followed by $H_2O_2^* + H_2 = H_2O^* + H_2O$. Hinshelwood has shown in these cases that the inert gas accelerates the reaction in inverse relation to its diffusivity (this effect in the case of the reactants being difficult to sort out from the mass action effect). He further shows the marked effect of the walls in retarding the reaction (3). Both these effects are noticible in experiments performed in measuring temperatures of ignition of a substance in a heated vessel (4).

Neither of the two initial stages cited seem quite satisfying : and activation of the oxygen other than by thermal means, seems necessary. for dry gases do not so readily ignite (e. g. $2H_2 + O_2$). Semenoff (5) has formulated the conditions for explosive reaction in the two cases of thermal activation and of a chain reaction mechanism, and establishes the significance of the pressure at which explosive combustion may be propagated (6). In the first case this pressure is dependent on the initial temperature, in the second case temperature has little influence. He

(*) active molecule.

(1) c. f. Bones, Hydroxylation theory.

(2) Hinshelwood, *Proc. Roy. Soc.*, **118**, 170 (1928) and **119**, 591 (1928).

(3) Pease and Cheeseboro, *Proc. Nat. Acad.*, 14, 472 (1928).

(4) Egerton, *l. c.*

(5) Semenoff, *Z. Physik*, **48**, 571 (1928).

(6) Davy seemed intuitively to realise the importance of measuring the pressure at which combustion could be propagated.

shows that there may be a considerable delay before the reaction autoaccelerates, and points out the influence of very small quantities of water in obtaining the necessary activation centres.

In the case of phosphorus, the reaction is not considered as between P. and or molecules, but as between O atoms initially derived from active water molecules (1). He indicates that the combustion of CO and O_2 in the presence of moisture is a chain reaction in the initial stages, and subject to similar influences. It is interesting to note that by activating a portion of the gas by high potential discharge, or by addition of a minute amount of the same reacting mixture that the delay before reaction can be greatly reduced. These effects indicate the mode of action of nitrites, chlorine compounds etc., which by giving rise to NO_2 ClO_2 etc. can catalyse a combustion ; they also explain how a cool hydrogen flame at a temperature lower than the ignition point can promote ignition in another part of the mixture. The effects obtained in combustion, when flames suddenly increase in luminosity some considerable interval of time after ignition by a spark, are also perhaps related (2). Garner's experiments which showed that less radiation was emitted by flames of wet carbon monoxide air as compared with dried mixtures are also of interest in this connection (3). We only indicate here the trend of this work which has obvious importance in connection with our discussion : it may, for instance, become necessary to modify the view that active oxygen molecules can initiate the reaction without previous dissociation, or other modification.

We have recently been investigating the combustion of CO /air and methane air in presence of inhibitors and have shown that it is greatly influenced by traces of iron carbonyl. Iron carbonyl has time to be effective in the heating zone in front of the flame, which is not the case with lead tetraethyl. Measurements show the influence of approximately $\frac{1}{1000}$ th part of iron carbonyl will reduce the rate of a CO /air (2% hydrogen) flame to $\frac{1}{4}$ of its normal rate. These experiments are additional evidence of the chain character of the initial stages of this reaction and, by the way, afford further evidence that « antiknocks » do not merely act

(1) Semenoff, *Z. physik*, **46**, 109 (1927).
(2) Bone, Fraser and Witt. *Proc. Roy. Soc.* **114**, 446 (1927).
(3) Garner and Johnson. *J. C. S.* 280 (1928).

in delaying the oxidation of liquid droplets by the reducing action of the metal (1).

The oxidisible character of all inhibitors which act in the vapour state is well illustrated by the effect of potassium, which is found to be very effective. In this case K_2O_4 must be formed and as de Forcrand and others have shown at 400° the equilibrium $K_2O_4 \rightleftharpoons K_2O_3 + \frac{1}{2} O_2$ is in favour of the molecule $K_2 O_4$. All substances behaving as antiknocks seem to have a certain instability at the temperature at which they act, but in favour of the higher oxide being formed. The inhibitor probably breaks the chain either by reacting with H_2O^*, O_2^*, O^*, or $H_2O_2^*$. The latter active molecule was thought the most likely product with which the inhibitor reacted, and that following Moureu and Dufraisse) the two peroxides mutually destroyed each other producing water in a less active state than if the H_2O_2 had reacted with a molecule of combustible. If, on the other hand, the inhibitor is supposed to be further oxidised by active molecules (e. g. O^*), then there are difficulties, as such substances as mercury vapour, Phosphorus etc. presumably should inhibit the reaction which they appear not to do to any great extent. We are dealing with a process not of thermal activation but with a chain mechanism locally propagated, each active molecule setting up further reaction and thermodynamic difficulties which might otherwise present themselves do not do so. Hinshelwood's work (*l. c.*) is in agreement with that of Perrin on fluorescence (2) in showing that activation energy may not be lost to inert gas molecules with which the activated molecules collide but that only certain kinds of molecules exchange energy on such collision. The behaviour of these inhibitors may be associated with some such induction mechanism but further experiments are necessary.

(4) Radiation and ignition

Luminosity accompanies many of these initial stages of combustion (e. g. cool flames of CS^2 (3), ether (4) etc.,) ; in the later stages the radiating molecules may mainly derive their energy from ther-

(1) Callender, *l. c.*
(2) J. Perrin et Mᵉˡˡᵉ N. Choucroun, *C. R.* **184**, 985 (1927).
(3) F. Perrin, *C. R.*, 1121 (1927).
(3) White, *J. C. S.* 793. 1927 and 751 (1928).
(4) Emeleus, *J. C. S.* 2948 (1925).

mal sources, but in the earlier stages it is chemiluminescence related to the chain mechanism already discussed. A certain proportion of the more highly activated molecules lose their energy as radiation. It would be expected therefore that photochemical changes would be observed, related to the chemical changes giving rise to the luminescence. The observation that illumination affects the temperature of initial combustion is evidence of this (1), but at the ignition temperature the chemical and thermal activation is already too considerable to be changed to any appreciable extent by illumination, as trials have shown. In this connection it is interesting to find that photochemical reactions in the vapour state at ordinary temperatures can be inhibited by the same antiknocking inhibitors as have been used for inhibiting thermal reactions of the same substances below, their igniting temperatures, provided the inhibitors can themselves be dissociated. This work is at present in progress at Oxford.

Once matters have passed from the heating zone into the explosion zone excess thermal energy is available and opportunity of control of the course of the combustion is reduced. It is the early stages which are of the greatest interest both in their relation to ignition and also to detonation.

Since the preparation of this communication, HINSHELWOOD has found (*Faraday Soc. Discussion.*, Sept. 1928, Cambridge) that NO_2 can effect the rapid combustion of hydrogen andoxygen mixtures at temperatures 200° below the normal igniting temperature, but that a certain concentration of NO_2 is needed before such an effect is obtained. The concentration needed is independant of the temperature (above a certain temperature), so that the reaction that the NO_2 undergoes, appears to be a chain reaction in the sense indicated by SEMENOFF. The concentration of the reacting molecules has to reach a certain concentration before the chain reaction can autoaccelerate and provide sufficient heat to activate thermally the hydrogen and oxygen reaction. The case of the hydrogen peroxide autocatalyst appears to be similar. This is further evidence of the neccessity of the establishment of centres of reaction from which chain reactions can be propagated.

Semenoff assumed for the purpese of calculation that there are necessary a certain neunber of thermally activated reaction

(1) BENNETT. *Trans. Faraday Soc.*, 23, 295 (1927).

centres $n_0 = \frac{Ae^{\frac{E}{RT}}}{\tau}$ (τ mean life of an active molecule) but some further mechanisms of activation seems to be indicated, otherwise of the effect of a trace of water on the reaction for instance of hydrogen and oxygen is difficult to explain. The nature of these reaction centres is a problem of particular interest : another is whether the inhibitors act by breaking the chains or by preventing the formation of these initiating centres of reaction. BACKSTRÖM's work on the oxidation of sulphites and the inhibition by alcohols, definitely shows that in those cases, it is a matter of breaking the chains rather than the prevention of their start.

DISCUSSION

M. CHARLES MOUREU. — I. Il y a des sujets qui, à certains moments, sont, comme on dit, « dans l'air ». C'est ainsi que l'importance des phénomènes qui se passent dans la combustion a attiré simultanément l'attention de plusieurs laboratoires. Et il est très remarquable que, partant de considérations fort différentes, l'on soit arrivé des divers côtés à des conclusions tout à fait analogues.

Comme conséquence de nos études sur l'action antioxygène, nous avons été conduits, M. DUFRAISSE et moi, à nous occuper des phénomènes de catalyse dans les combustions, et, en particulier, celles qui ont lieu dans les moteurs à explosion. En 1925 [1], dans une première communication, nous établissions que les corps dits *antidétonants* devaient agir comme *antioxygènes*. Nous avions même présenté en séance l'appareil (que je prends la liberté de remettre sous vos yeux) et l'expérience permettant de constater que le plomb-tétréthyle entravait l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque, preuve du pouvoir antioxygène de cet antidétonant. Cette étude a été développée, par la suite, avec la collaboration de M. CHAUX.

Vers la même époque un problème semblable préoccupait d'autres savants, et il m'est agréable de souligner qu'en Angleterre, renouant, dans l'étude des phénomènes de combustion, la glorieuse tradition des DAVY, des FARADAY, des PERKIN, des DIXON, et de tant d'autres, M. CALLENDAR et ses collaborateurs (parmi lesquels M. MARDLES, qui parlera tout à l'heure sur le sujet), d'une part,

[1] 5e Congrès de Chimie Industrielle, Paris, 1925.

et le professeur EGERTON, d'autre part, ont obtenu dans ce domaine des résultats importants.

II. Dans notre rapport au Conseil Solvay de 1925 (1) nous avons présenté des considérations sur la combustion en général. Il ne me paraît pas superflu de marquer encore toute l'importance, que nous indiquions alors, de la succession des phénomènes qui doivent s'y produire, et spécialement dans la période de préignition. Par la suite, nous y sommes revenus plusieurs fois dans nos publications, en insistant sur ce qui nous paraît être le point essentiel de la combustion, à savoir qu'elle doit commencer par une autoxydation, c'est-à-dire par la formation d'un peroxyde A (O^2) résultant de la fixation d'une molécule entière d'oxygène O^2 sur une molécule de combustible A. Je rappellerai, notamment, le parallèle, tout à fait frappant, que nous avons mis en évidence dans un mémoire publié avec M. CHAUX (2), entre la tendance des combustibles à donner ce que nous avons appelé le *phénomène des flammes froides de Perkin*, qui est la manifestation d'une autoxydation, et leur tendance à donner le choc dans les moteurs : ce parallèle indique déjà, à lui seul, une relation entre l'autoxydation et le choc.

Cette formation primitive d'un peroxyde, qui nous paraît être le premier stade nécessaire de toute combustion, permet d'interpréter de nombreuses particularités, et, en particulier, la possibilité de l'action des inhibiteurs, et ceci que ce soit en phase liquide ou en phase gazeuse. Bien que nous ayons été amenés, par certaines expériences, à supposer que les peroxydes de la phase liquide pouvaient jouer un rôle prépondérant dans le choc des moteurs, tout au moins dans le cas des carburants peu volatils, nous n'avons pas écarté la possibilité d'actions inhibitrices dans la phase gazeuse, et j'insiste bien sur le fait qu'en ce qui concerne cette action inhibitrice il n'y a pas, à nos yeux, de différences entre le phénomène en phase liquide et le phénomène en phase gazeuse : le mécanisme doit être le même (3).

M. MARDLES. — Mr. EGERTON has pointed out in his paper that it is difficult to arrive at a *well-defined* self-ignition temperature of gaseous mixtures because of the complexity of the behaviour.

(1) *Considérations sur l'autoxydation et les phénomènes catalytiques qui s'y rattachent*, Deuxième Conseil de Chimie de l'Institut international de Chimie Solvay, Bruxelles, 16-24 avril 1925, p. 542.

(2) *Le phénomène du choc et le mode d'action des antidétonants*, Annales de l'Office national des Combustibles liquides, 2e année, p. 233-252 (1927). Voir aussi *Considérations sur le mode d'action des antidétonants*, Chimie et Industrie, t. **17**, p. 531-535 (1927).

(3) 5e Congrès de Chimie industrielle, Paris, 1925 ; *Chimie et Industrie*, t. **17**, p. 531-535 (1927) ; *Annales de l'Office national des Combustibles liquides*, 2e année, p. 233-252 (1927).

This observation also applies to the temperature when a phosphorescent pulse passes through a mixture or to the temperature when slow combustion begins.

The definition of self ignition of a gas system which postulates simply that self ignition occurs when the gain of heat exceeds the loss of heat is, in the light of the new facts, inadequate.

Mr. EGERTON has qualified the definition and rightly so by adding « so that the reaction rate auto accelerates ». I would like to suggest a new definition, viz. that self-ignition occurs when a sufficient number of active centres of sufficient energy are formed to allow the propagation of flame. This definition accommodates a number of new facts, especially with regard to the time factor.

The question raised by Mr. EGERTON with regard to the part played by ionisation is indeed a difficult one to decide. It is agreed by most workers that the marked ionisation which accompanies detonation is as Mr. EGERTON has pointed out not the cause of detonation but merely an accompaniment mainly a thermal effect.

For some months past we have concentrated on the determination of traces of ionisation in gas mixtures at temperatures below 300°, and all our results have been negative ones. At least any results we have obtained have been traced to electrode effects.

But we still think that ionisation must play an important part in the early stages of combustion. Possibly thermionic emission is followed by molecular clustering and these ionised molecular clusters act as foci or centres of oxidation.

No doubt the meeting might make some useful suggestions with regard to this point.

M. NORRISH. — I should like to ask Mr. EGERTON if he is of the opinion that water molecules might play the part of extending the life of active molecules or réaction centres in the system, thereby increasing their concentration, and making possible a greater velocity of reaction.

M. BODENSTEIN. — La communication excellente de M. EGERTON est une preuve assez nette de l'utilité, pour ne pas dire de la nécessité, de telles réunions que la nôtre. J'ai reçu il y a quelques jours comme rédacteur de la *Zeitschrift für physikalische Chemie* un mémoire de M. BERL (Darmstadt), qui s'occupe du mécanisme de la combustion des diverses benzines, etc., et de l'action des « antiknocks ». Il a trouvé beaucoup de ces phénomènes que M. EGERTON vient de nous présenter, et à la fin je lui ai proposé une théorie presque identique à celle développée par M. EGERTON — non seulement dans la communication d'aujourd'hui, mais aussi, comme j'ai trouvé dans l'épreuve, dans les mémoires publiés il y a un an ou plus, dans un périodique, que

nous n'avons pas lu. Je crois que tous les Abstracts, Centrallblatt etc., ne suffisent pas pour remplacer le contact personnel entre nous.

Qu'il me soit permis d'ajouter une remarque spéciale. Haber et un de ses excellents collaborateurs, M. Bonhoeffer se sont occupés depuis quelque temps de l'étude du mécanisme de la combustion faisant usage entre autre de la spectroscopie. M. Bonhoeffer m'avait indiqué son intention de venir ici — il ne l'a pas pu réaliser. Mais c'est pourquoi je ne me suis pas informé spécialement de leur résultat et pourquoi je peux dire seulement qu'ils ont réussi très nettement l'analyse de ce mécanisme. Les chaînes de réactions s'effectuent dans l'essentiel par des corps non-saturés, comme OH, CH_2CH_2, CHCH, CC, etc. On trouvera trois mémoires concernant ces recherches intéressantes dans les prochains volumes de la *Zeitschrift für physikalische Chemie*.

M. Muraour. — Nous tenons à souligner l'intérêt que présente l'étude entreprise par le Dr Egerton Elle apportera sans doute l'explication de l'action retardatrice, si particulière, qu'exercent les poussières de sels alcalins sur l'inflammation des mélanges gazeux explosifs. Depuis longtemps les sels de potassium sont utilisés pour empêcher l'inflammation des gaz combustibles à la bouche des canons. Dans un but analogue beaucoup d'explosifs antigrisouteux sont additionnés de sels alcalins.

En Amérique, on a autrefois montré que les gaz de hauts fourneaux, contenant en suspension des poussières alcalines (sels de potassium) brûlent d'une façon très irrégulière et que la combustion devient normale après élimination des poussières.

Enfin, en Amérique également, on a dernièrement utilisé des sels alcalins pour combattre les incendies de réservoirs à pétrole.

Cette action des sels alcalins n'a pas reçu, jusqu'ici, d'explication théorique satisfaisante.

Nous avons autrefois fait remarquer que cette action devait être rapprochée de celle des composés antidétonants (formation d'un nuage de particules solides au sein du mélange gazeux explosif). L'action des vapeurs de potassium étudiée par le Dr Egerton paraît bien montrer qu'une analogie étroite existe entre ces phénomènes.

ACTIVE NUCLEI IN COMBUSTION (1)

BY

E. W. J. Mardles (London)

Résumé. — L'auteur montre expérimentalement que la combustion, la phosphorescence et l'autoxydation dans un mélange gazeux commencent à la surface du noyau probablement ionisé, formé pendant l'échauffement dans une période d'induction. Les molécules de la surface des particules nucléaires sont plus capables que les molécules libres d'être activées par la collison directe des molécules d'oxygène, d'où il résulte la formation de peroxydes organiques très réactifs et instables qui provoquent l'autoxydation, la phosphorescence, l'auto-allumage et la détonation. L'action puissante de petites quantités de substances inhibitrices s'explique par le fait que leurs molécules s'emparent immédiatement de la surface nucléaire, la rendant ainsi réfractaire à l'oxydation.

A feature of modern researches on the mechanism of phosphorescence and combustion of gaseous mixtures is the idea that chemical change begins at the surface of nuclear particles rendering the mixture sensitive to autoxidation, phosphorescence and detonation.

The advantage of this colloidal aspect of the problem of combustion, by which the gaseous system is regarded as being dispersed with a number of small active particles which constitute only a very small proportion of the whole, is that it readily affords a simple explanation of the efficacy of traces of inhibitors or negative cata-

(1) Published by permission of the Direction of Scientific Research Air Ministry, London.

lyst, such as ethylene in extinguishing the phosphorescent glow of carbon bisulphide vapour in air or of minute amounts of lead tetraethyl in delaying combustion and raising the self-ignition temperature of fuel vapour-air mixtures.

Thus, Lord Rayleigh [1] from studies of the inhibiting action of water or camphor vapour on the glow of phosphorus was led to the conclusion that the propagation of a luminous pulse through phosphorus vapour and air was due to the provision of nuclei.

The inhibitory action was explained by the camphor molecules taking prior possession of the nuclei rendering them uuavailable for propagation. Similarly, Prof. H. B. Dixon [2] in considering the action of ethylene, etc., on the phosphorescent glow of carbon bisulphide in air regarded an aggregate of molecules to be more readily attacked by oxygen than the single molecules on account of the larger surface exposed so that phosphorescence would begin at the surface of the molecular aggregate or polymer.

It the surface attracted molecules of ethylene, the complex would be less readily oxidised and phosphorescence delayed or stopped.

Considerable interest has been aroused recently with regard to the function of nuclei in the phenomenon of knocking or detonation which occurs in an internal combustion engine under certain conditions.

In 1924 Prof. H. L. Callendar of the Imperial College of Science, advanced the nuclear theory of self-ignition. When petrol is atomised in a current of air the drops as they evaporate leave a residue or nucleus consisting chiefly of the less volatile constituents which have low self-ignition temperatures. The ignition point of these residual drops would tend to fall as evaporation proceeded and would be lowest when they became evanescent.

These nuclear drops during the rapid heating by compression would serve as foci for oxidation and self-ignition of the charge because.

(*a*) they consist of substances of low ignition temperature.

(*b*) they present a large surface with molecules which are in a state of strain due to surface tension .

(*c*) They absorb radiation more energetically than the gaseous portion of the system.

Since the nuclear drops form a relatively small percentage of the total fuel, it becomes easier to understand why very small

[1] *Proc. Roy. Soc.*, A., **99**, 372 (1921).
[2] *Rec. trav. chim.*, **44**, 305 (1925).

quantities of suitable dopes should be capable of producing such striking results. It is sufficient to suppose that the dope becomes concentrated chiefly in the drops as they evaporate and infects them in such a way as to delay their ignition .

Detonation in an engine, however, can occur under some conditions with pentane when at first sight it might appear that no drops of liquid could possibly remain. Prof. CALLENDAR has pointed out that during compression benzene and pentane vapours shew cloudy condensation and the higher paraffins shew the same effect even to a still greater extent. This condensation would be facilitated by ionisation and molecular aggregation and by smoke particles in an engine. These freshly formed nuclei would probably exist when the mixture should be completely vaporised according to the ordinary rules of calculation .

He concluded that condensation of this kind appears to be the most reasonable explan ation of the marked effect of raising the initial pressure in increasing the tendency to detonation in an engine (1).

Subsequent researches by Callendar and co-workers confirm the conclusions with regard to the existence of nuclei, even with gaseous systems such as acetylene-air or very probably hydrogen air mixtures

It has been shown on the chemical side that the nuclear surfaces become activated by organic peroxides of high energy content which ultimately give rise to autoxidation, phosphorescence and detonation (2).

The problem is still under investigation both from the physical and chemical side.

EXPERIMENTAL

The methods employed in this laboratory for the study of changes in gaseous mixtures will be referred to for brevity as (*a*) the tube method (*b*) the bulb method. In (*a*) the mixture of fuel vapour and air was passed through a glass tube, heated slowly in an electric furnace which was varied from about 120° to 700° as required. The average time of heating of the gas mixture was usually about one minute. This method was devised primarily with the view of identifying the products of reactions occurring in the mixture but electrodes could be inserted for ionisation studies or a Tyndall beam projected down the tube for fog observations.

(1) *Engineering*, **121**, 475 (1926).
(2) *Engineering*, Feb. 4 (1927).

The temperature at which any action became observable was usually recorded as the temperature of initial combustion : the point being noted by the appearance of aldehydes, deposition of dew on the cold exit end of the tube and fog formation ».

In (*b*) the bulb method, the mixture was heated slowly in a closed glass bulb attached to a toluene-filled manometer and pressure differences due to chemical changes were observed. The pressure rise due to heating alone was balanced by a differential bulb arrangement. The apparatus has been described fully in other papers [1].

Résults with n. hexane in air. — When a mixture of hexane and dry filtered air was passed slowly through the tube the first sign of change was usually about 265° .

With rise of temperature the yield of oxidation products increased and with some mixtures self-ignition occurred when a temperature approaching 700°C. was reached [2]. It was found that active oxygen was present in the combustion products but attempts to isolate organic peroxides were without success. The condensate, by cooling to-80 °c, when concentrated in a vacuum left a gummy residue of decomposition products. It was considered therefore that the primary hexane peroxides, owing to their great activity, are very short-lived. The peroxidation theory of combustion was advanced for the following main reasons.

(*a*) the products of slow combustion were found to be comparatively stable and familiar substances, such as acetaldelynde and acids which were found to have no appreciable effect on detonation in the engine. Their presence can be explained as decomposition products of the initially formed hexane peroxides and their reaction products.

(*b*) It was found that benzene, phenol, aniline, lead tetra ethyl, iron carbonyl, etc. reduced the aldehyde and active oxygen content, the aniline and benzene being autoxidised in the process. « Anti-knockers » thus act by removing the peroxides at the point of formation.

[1] *Engineering*, Feb. 4 (1927) : *J. C. S.*, 871 (1928).

[2] If the tube was tilted so that some of the mist passed back towards the fresh mixture self-ignition was liable to occur as low as 550°. Similarly with a mixture of acetylene and air a sharp explosion first occurred at 340° but on lowering the temperature subsequently the mixture continued to inflame at intervals even below 300° indicating that something from the previous combustion rendered the fresh mixture sensitive to ignition

(*c*) Substances prone to detonate were found to form explosive peroxides readily at moderately low temperatures.

Small additions of organic peroxides to petrol induced violent detonation in the engine.

Objections have been raised to the organic peroxide hypothesis on the grounds that the results might be explicable by the action of hydrogen peroxide. Experiments shew that hydrogen peroxide did not induce detonation or self ignition appreciably and this substance can be regarded as a decomposition product of the primary peroxides (1).

Formation and peroxidation of nuclei. — Considerable evidence has appeared which confirms the view that nuclei favours autoxidation and self-ignition. It has been found (2) that a system containing liquid droplets, introduced in the form of a fine spray, is more ionised and more sensitive to ignition than the corresponding vapour mixture. The following results were obtained by comparing a fine spray in air and the vapour when passed into heated glass tubes at the same rate.

TABLE I

Spontaneous ignition temperatures of vapour or spray of some liquids in air :

Substance	Spray (1)	Vapour
m-Xylene	610°	710°
n-Hexane	550°	700°
n-Butyl alcohol	635°	725°
Amyl Ether	516°	591°

(1) By looking down the tube it was possible to see that the drops caught fire first, the momentary appearance of fine points of light being followed by inflammation of the whole.

Chemical changes occur below the ignition temperature and similarly peroxidation was more marked with the spray than with the vapour.

The exact significance of ionisation on the mechanism of combustion is not known. At present it appears that fog formation, ionisation and chemical change occur simultaneously and it cannot

(1) MARDLES, *J. C. S.*, 872 (1928).
(2) BENNETT and MARDLES, *J. C. S.*, 3155 (1927).

be decided which is cause and effect. The problem is under investigation and an attempt is being made to determine whether the processes occuring at the beginning of and during combustion are (*a*) a thermionic emission and (*b*) the formation of centres of chemical change from ions as soon as they are liberated.

Period of induction before combustion. — One of the most significant phenomena with regard to combustion is the period of induction which precedes combustion.

Tizard and Pye [1] have shewn that after adiabatic compression there is a definite period of induction, varying with the mixture used, before self-ignition occurs. Similarly, Bone, Fraser and Witt have recently demonstrated [2] that with mixtures of methane and oxygen after an an electric spark has passed there is a definite lag before combustion occurs. With increased energy of the spark, resulting in higher ionisation, the lag period was considerably diminished. Bone and co-workers also concluded from a study of the explosion of rigidly-dried carbon monoxide-oxygen mixtures that there is some property of the electric spark, presumably its ionising power, which, if only developed strongly enough can overcome the high resistance of such an extremely dry mixture to ignition and explosion and by virtue of which it can, so to speak, compensate the system for the absence of water vapour.

When a hexane-air mixture was heated in a closed bulb at a temperature of about 260° there was an induction period lasting several minutes during which only slight changes, such as mist formation, occurred : then suddenly a rapid pressure rise occurred as if a phosphorescent pulse passed through the mixture. Results are shewn diagrammatically in Fig. 1 with a hexane-air mixture of 31 % strength. The pressures were read off on a toluene-filled manometer, the temperature being kept constant.

It will be observed that during the induction period a slight fall of pressure occurs. This is due presumably to the development of nuclei and absorption of oxygen to form peroxides and when eventually the mixture becomes sufficiently sensitive a phosphorescent pulse passes through the system resulting in a rise of pressure and temperature.

An analogy can be made to the induction period preceding the self-ignition of a gas mixture after adiabatic compression although of course in the latter case the change is more violent.

(1) *Phil. Mag.*, July, 79 (1922).
(2) *Proc. Roy. Soc.*, A. **114**, 442 (1924).

The induction period for the oxidation of n. hexane vapour in oxygen has been studied by BRUNNER and RIDEAL (1). They conclude that the formation of the primary peroxide is a surface action (glass walls) and that the subsequent reactions of the peroxide can continue in the homogeneous phase when the per-

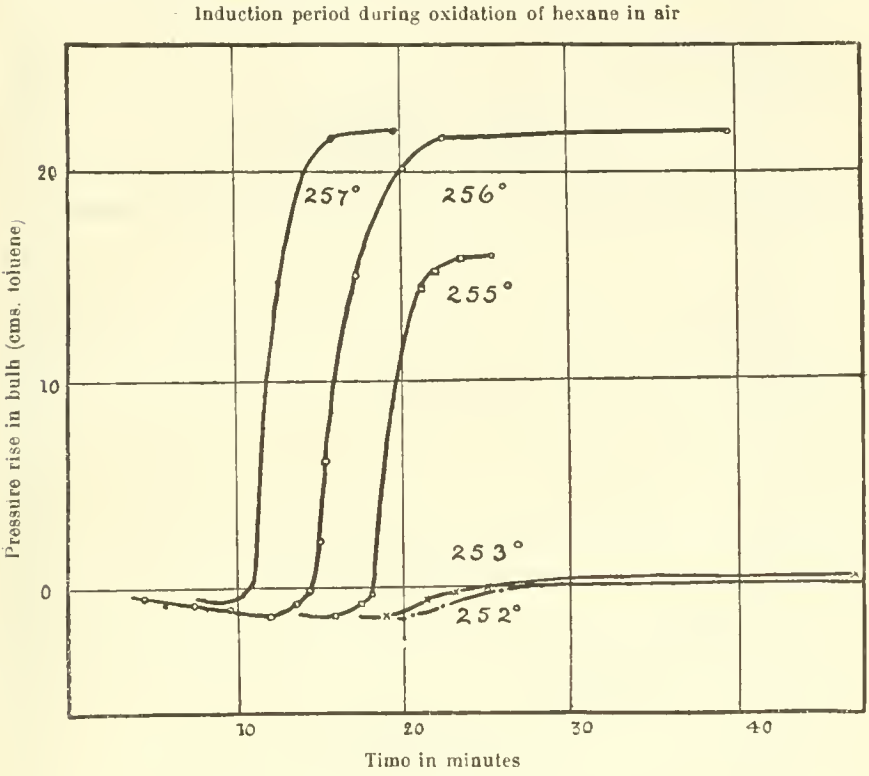


Fig. 1.

oxide concentration rises to a certain critical value. Two difficulties perhaps arise with this explanation. (1) Although undoubtedly slow combustion is affected by the glass surface yet experiments in glass tubes shew that fog formation and phosphorescence occur suddenly throughout the gas mixture and only with certain metals is their any concentration towards the surface. A number of experiments were carried out with the tube method to determine whether by packing the tube with powdered glass. pumice, porcelain and other inert substances any change in the temperature of initial combustion was noticeable. It was found that any difference

(1) *J. C. S.*, 1162 (1928).

EFFECT OF MIXTURE STRENGTH ON TEMPERATURE OF INITIAL COMBUSTION.

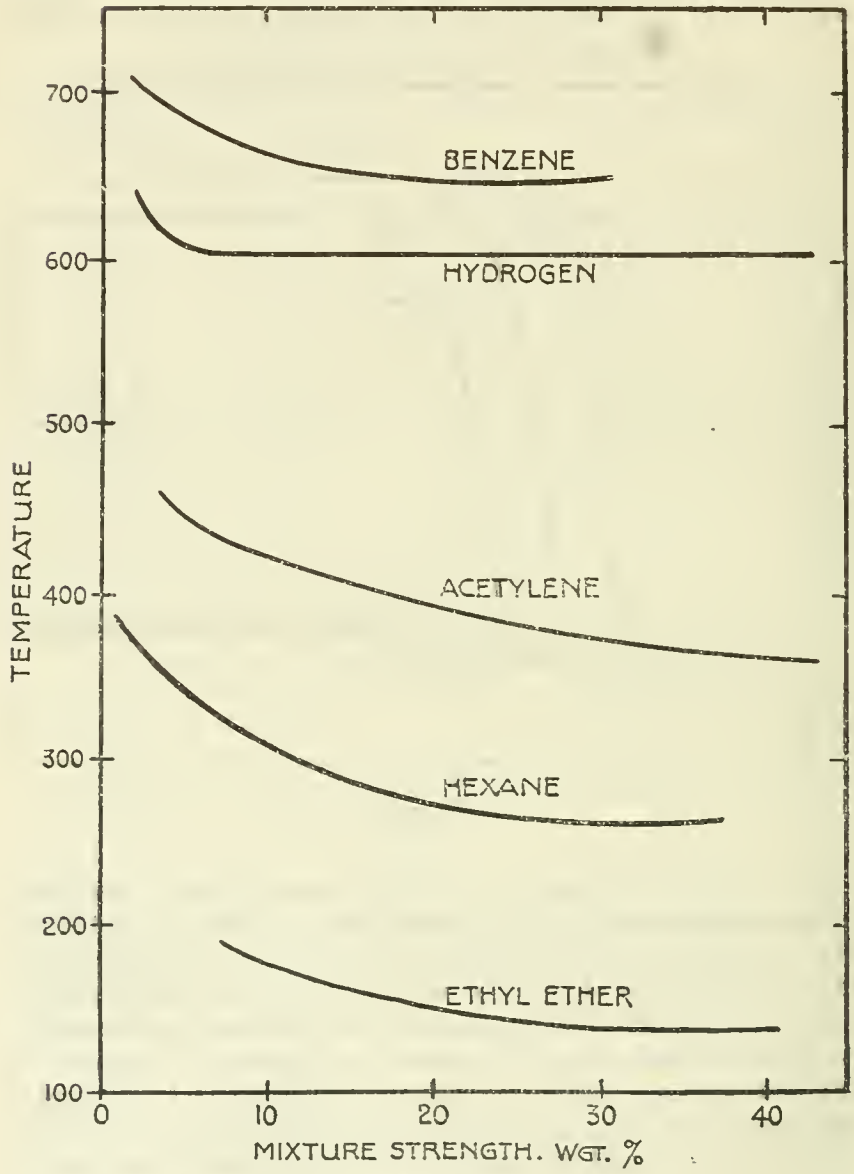


Fig. 2.

was only a matter of a few degrees and the phenomenon was essentially the same..

(2) From unsuccessful attempts to isolate the hexane peroxides by a number of methods it was concluded that they are highly reactive and unstable and that they have only a momentory life, at least less than a second.

It is not clear how these peroxides could concentrate over a period of many minutes during which the induction period lasts. The active oxygen actually found in the combustion products is mainly hydrogen peroxide, a decomposition product.

Further work is necessary before precise knowledge with regard to the exact mechanism or sequence of events of activation can be obtained.

Mixture strength and temperature of initial combustion. — Additional evidence of the existence of nuclei is afforded by the behaviour of mixtures of different proportions. The relation between rate of combustion and mixture strength is not in accord with the well known law of mass action, the increase in oxygen proportion acting as a deterrent.

This is shewn for a number of substances, including hydrogen and acetylene, in air (fig. 2). If peroxidation occurs more readily at a nuclear surface then the effect of mixture strength in lowering the temperature of initial combustion is immediately explained on the nuclear theory by the observation that nuclear particles are formed more readily in strong than in weak mixtures.

Conclusions

Gaseous mixtures on heating assume a heterogeneous or colloidal character on account of the formation, during an induction period, of nuclear particles, presumably ionised. The nuclei act as centres of oxidation and therefore of phosphorescence and self-ignition. The oxidation changes which occur at the interface of the nuclei are such that highly reactive and short lived organic peroxides are primarily formed. Inhibitors, such as lead tetra ethyl or aniline vapour apparently act by taking prior possession of the nuclei rendering them resistant to oxidation.

L'IONISATION DE TEMPÉRATURE

PAR M.

Luigi Rolla (Florence)

Résumé. — L'équilibre de l'ionisation a été étudié particulièrement pour la résolution de certains problèmes d'astrophysique.

Saha, en s'appuyant sur le théorème de Nernst, a calculé, étant donné le potentiel d'ionisation (U), en fonction de la température T. le degré de dissociation d'un atome simplement dissocié, c'est à dire la constante (K) de réaction réversible :

(1°) $$\text{Atome neutre} = \text{Ion}^{(+)} + \text{électron}^{(-)},$$

avec la formule

(2°) $$\log K = \frac{U}{RT} + 2{,}5 \log T + C$$

C étant la constante chimique, calculé en s'appuyant sur la mécanique statistique (formule de Sackur et Tétrode).

Nous avons, mon collaborateur Mr. Piccardi et moi, depuis 1926, abordé le problème de la détermination expérimentale de K avec une méthode qui nous a permis d'arriver à des résultats très notables. Par exemple, nous avons déterminé les potentiels d'ionisation des éléments des terres rares sur lesquels on n'avait jusqu'ici aucune notion, puisqu'il n'est pas possible de leur appliquer la méthode spectroscopique ni celle des chocs d'électrons.

La méthode est fondé sur certaines propriétés électriques des flammes salées.

Entre deux électrodes de platine (ou d'un métal inattaquable) placés parallèlement dans une flamme salée de composition constante, en régime stationnaire au point de vue des conditions aérodynamiques et de température, la formation d'une force électromotrice a lieu et par suite celle d'un courant qui dépend du nombre des électrons et des ions libres dans la flamme.

On peut ainsi mesurer le rapport $K = \frac{(\text{Ions}) \cdot (\text{électrons})}{(\text{Atomes neutres})}$, puisque on peut mesurer la concentration des atomes neutres volatilisés, en pesant la substance qui se volatilise dans l'unité de temps, et, de la quantité du courant, calculer la concentration des électrons, égale à celle des ions, qui passent entre les électrodes dans l'unité de temps.

Les résultats obtenus sont en accord presque parfait avec ceux obtenus par la méthode spectroscopique ou par celle du bombardement, pour les éléments pour lesquelles ces deux méthodes sont applicables : pour les métaux des terres rares, nous avons trouvé, avec la nouvelle méthode, des valeurs qui sont en accord parfait avec le comportement de ces éléments vis-à-vis des autres dans le système périodique.

Le mécanisme de la méthode a été étudié au point de vue de la théorie des piles électriques. Dans la flamme, entre les deux électrodes, a lieu l'effet Volta. Si les électrodes du même métal inattaquables sont dans une zone de la flamme de composition constante, la f. e. m. est une fonction linéaire de la différence de température. Entre deux zones différentes de la flamme, la f. e. m. totale dépend aussi de la différence entre les compositions du mélange des gaz.

De la nature chimique des corps qui sont en contact avec l'une des électrodes, dépend le signe de celle-ci par rapport à l'autre de même que la direction du courant à l'intérieur de la flamme et dans le circuit extérieur.

La méthode se prête ainsi à mesurer l'électro-affinité de certains atomes et de certaines molécules ; les résultats trouvés sont en bon accord avec ce que l'on sait d'autre part.

L'existence de l'équilibre d'ionisation dans les systèmes homogènes gazeux, d'après de nombreux travaux de ces derniers temps semble désormais prouvée même avec des méthodes expérimentales directes. Les lois fondamentales de la thermodynamique permettent de calculer d'accord avec l'expérience la constante qui définit l'état stationnaire auquel a lieu la réaction :

(1) $$\text{Atome neutre} = \text{Ion} + \text{Électron}$$

qu'on doit considérer comme reversible. Par l'application du principe de Nernst, on a la relation qui relie la constante d'équilibre à pression constante, K, à la température absolue et à l'énergie d'ionisation U. Et, en première approximation, on trouve que

(2) $$\log K = -\frac{U}{RT} + 2{,}5 \log T + C$$

où R est la constante des gaz et C la " *constante chimique* ".

Dans le cas de la dissociation d'un gaz en deux autres, Nernst a obtenu la relation

$$C = -1{,}62 + 1{,}5 \log m \tag{3}$$

où m est la masse atomique. En première approximation (quoique un peu hasardée) même pour l'équation (1), on peut considérer $m = \frac{1}{1845}$ comme pour un gaz monoatomique ; et la constante C de l'équation (2), comme Saha [1] a obtenu, aura la valeur de —6,5. Tiercy [2] précisa cette valeur et arriva à établir $C = -5{,}5$ qui, dans certains problèmes de l'astrophysique, permet de calculer avec l'équation (2) des valeurs de U plus proches de celles observées. Néanmoins l'équation (2) nous apprend que, pour chaque espèce atomique, la constante chimique est la même, et qu'à une température constante on a

$$\log K = -\frac{U}{RT} + \text{const.} \tag{4}$$

Donc les isothermes de l'ionisation construites en portant en ordonnées le logarithme des K et en abcisses les valeurs de U sont des lignes droites.

Que cette déduction soit légitime, entre certains limites de température, est démontré par des considérations théoriques. En d'autres termes, il est légitime de considérer seulement un état pour l'atome neutre, jusqu'à une certaine température. En général, pour une température quelconque, outre les atomes ionisés, il y en a d'autres avec des niveaux d'énergie supérieurs au minimum et ce fait influence l'équilibre qui règne entre l'atome neutre, ion, électron. Mais les calculs de Fermi [3] ont montré que, déjà à 6000°, cette influence est petite ; pour des températures qu'on peut réaliser avec l'expérience, elle est donc négligeable.

Le problème expérimental est celui de déterminer la valeur de K dans des conditions opportunes de température, lorsque la valeur de U ne peut être mesurée directement. Or, l'énergie et par conséquence le potentiel d'ionisation d'un élément, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour expulser un électron (dans le cas de l'ionisation de premier degré) d'une orbite fondamentale à l'infini, c'est-à-dire en dehors de l'atome même, lorsque l'élément est porté à l'état de gaz monoatomique, peut être déterminée soit par la méthode de bombardement, soit par la mesure de la limite des séries spectrales.

[1] Meg Nad Saha, *Phil. Mag.*, **40**, 478 (1920) ; *Z. Physik*, **6**, 40 (1921).
[2] Tiercy, *Arch. d. Sc. phys. Nat.*, **9**, 87 (1927).
[3] Fermi, *Nuovo Cim.*, 193, 253.

Mais on ne peut pas toujours appliquer les deux méthodes à cause des difficultés expérimentales qu'elles présentent. Il n'est pas toujours possible d'opérer sur les éléments à l'état de gaz monoatomique, ni d'ordonner en série les spectres de lignes de tous les éléments.

Dans mon laboratoire, depuis quelques années, nous avons abordé le problème spécialement pour ce qui concerne les éléments des terres rares et nous avons élaboré une méthode laquelle permet d'arriver à la détermination de K, de laquelle on peut remonter à la valeur de U en appliquant l'équation (4).

Supposons que le dard d'une flamme, en régime stationnaire, soit obligé de traverser une mince grille métallique et de heurter ensuite une plaque également métallique, unie à la grille au moyen d'un conducteur. A cause de l'asymétrie des conditions de température, un courant continu prend naissance à travers le système. Aucune différence de potentiel n'est appliquée au système. Si dans la flamme on introduit une espèce atomique A, capable de s'ioniser dans ces conditions, c'est-à-dire capable de donner naissance à des ions A et à des électrons, les ions se déchargeront sur l'une des électrodes (grille ou plaque), les électrons sur l'autre des électrodes, renfermant la flamme.

La variation de courant, c'est-à-dire la différence entre la valeur enregistrée pendant le passage de l'espèce atomique A et celle enregistrée pour la flamme pure, mesurera le nombre des électrons et des ions qui passent à travers les électrodes en une seconde. Si nous connaissons aussi le nombre des atome neutres qui traversent les électrodes dans l'unité de temps, nous avons les données nécessaires pour déterminer le degré de dissociation de l'espèce atomique A et de là la constante d'équilibre de (1).

Le courant qu'on enregistre est dû au jeu simultané de charges positives et négatives. Si la flamme traîne seulement des charges positives ou négatives, on n'a pas de production de courant comme on peut le démontrer en mettant au-dessous de la grille un fil incandescent de platine ou d'iridium pur ou revêtu de quelque oxyde avec un fort pouvoir émissif, non volatil : bien que la flamme puisse entraîner avec elle les électrons émis par le fil et par la substance placée sur celui-ci, on n'observe pas la plus petite variation de courant.

On peut déterminer la constante d'équilibre avec une facilité relative. En effet, on peut noter d'abord la valeur du courant due à la flamme pure, puis on introduit, au-dessous de la grille, une perle

préparée et pesée, d'un sel du métal à examiner et on enregistre les nouvelles valeurs du courant en fonction du temps Après, on enlève la perle de la flamme, de façon que le courant revienne immédiatement à la valeur initiale. Du diagramme : courant-temps, on a l'ordonnée moyenne c'est-à-dire le courant moyen total, et en soustrayant le courant dû à la flamme seule, on obtient la valeur moyenne du courant d'ionisation, de laquelle on remonte à la valeur de la concentration des ions (+) et des électrons (—).

De la perte en poids de la perle et de la durée de l'expérience, on obtient le nombre des atomes introduits dans la flamme. Pratiquement ce nombre est égal à celui des atomes neutres. Ces données suffisent pour remonter à la constante d'équilibre. Les données expérimentales sont parfaitement justes. La valeur de K, pour chaque élément expérimenté en vaporisant dans la perle des sels différents (silicates, borates, carbonates, chlorures) à des concentrations bien différentes, reste constante pour des conditions aérodynamiques et caloriques identiques de la flamme.

En admettant l'équation (4), on remonte facilement à la valeur du potentiel d'ionisation. En effet si l'on détermine, par deux expériences différentes conduites dans des conditions identiques aérodynamiques et de température, les valeurs de log K pour deux éléments de potentiel d'ionisation connu, on peut déterminer le coefficient angulaire de la ligne droite représenté par l'équation (4) valable pour ces conditions.

En effet le coefficient angulaire des droites d'ionisation c'est $\frac{-1}{RT}$; c'est-à-dire en exprimant U en volt,

$$\operatorname{tang} \alpha = -\frac{96\,500 \text{ coulomb}}{4{,}186 \text{ joule RT}} = -\frac{23\,052}{RT}$$

et si l'on emploie les logarithmes décimaux

$$\operatorname{tang} \alpha = -\frac{23\,052}{4{,}571\,T} \tag{5}$$

Et on peut déduire le potentiel d'ionisation de la valeur expérimentale de log K déterminée dans les mêmes conditions. Ce fait fut démontré pour un grand nombre de cas dans lesquels U est connu par des mesures spectroscopiques ou de bombardement, en déterminant K et en retrouvant U avec les équations (4) et (5) En introduisant la valeur expérimentale de T, on retrouve la ligne droite d'ionisation relative.

Potentiel d'ionisation des éléments des terres rares. — Avec cette méthode, en opérant avec une flamme oxhydrique opportunément réglée, et en employant des grilles en fils d'iridium, on a réussi à déterminer U pour la plupart des éléments des terres rares. Dans ces conditions l'équation (5) a la valeur — 1,98. Une preuve de l'acceptabilité absolue des résultats existe dans le fait que les valeurs du potentiel d'ionisation mesurées, correspondent d'une façon singulièrement claire, aux propriétés caractéristiques du groupe ; la courbe que nous avons tracée en 1926 représente la périodicité du potentiel d'ionisation avec le numéro atomique en parfait accord avec les points de vue modernes sur la théorie de la structure des atomes matériels.

Pour le groupe qui va du Lanthane jusqu'au Hafnium la signification de la contraction lantanidique de GOLDSCHMIDT c'est-à-dire la relation entre rayon atomique et potentiel d'ionisation se manifeste clairement. Mais le critérium de la basicité est mis aussi en relation avec le potentiel par le potentiel d'ionisation. Les atomes à caractère plus nettement métallique ont un potentiel d'ionisation plus bas, La relation est analogue à celle qu'on déduit des considérations de GRIMM sur les rayons ioniques.

L'influence des radicaux acides. — La simplicité de la méthode décrite et les résultats remarquables qu'elle a donnés rendent plus intéressante une analyse approfondie sur son mécanisme. Par moment, du point de vue expérimental on peut affirmer que le sel volatilisé à une température suffisamment haute agit souvent comme si, seul, l'atome métallique était présent. Le résidu acide et les atomes qui pourraient résulter éventuellement de sa dissociation ne produisent dans certaines conditions aucun effet pratiquement sensible, que ce soit à l'égard de l'ionisation ou dans celui de l'électroaffinité. Dans le cas de l'ionisation, les atomes qui composent les résidus acides (O, S, Cl, etc.), ont tous un potentiel d'ionisation assez haut, généralement supérieur à 6 volts, de sorte que le courant qu'ils peuvent éventuellement produire, est tout à fait imperceptible. Pour l'électroaffinité, les atomes des résidus acides et les résidus acides mêmes, ont des potentiels d'affinité si petits que la diminution de courant produite par eux, est négligeable dans la plupart des corps, comparée à l'augmentation due à l'ionisation des atomes métalliques. C'est pourquoi, pratiquement, le courant observé est à considérer comme uniquement dû aux produits d'ionisation des atomes métalliques. Ce fait avait été

déjà observé, par ARRHENIUS et par d'autres auteurs après lui, à propos de la conductibilité des flammes salées, qui a été considérée comme *indépendante de la nature du radical acide volatisé*. Néanmoins, cette indépendance du radical acide, dans notre cas, n'existe que pour certains cas et dans certaines limites : par exemple, pour les sels des métaux alcalins dans la flamme Bunsen. Dans le cas de sels d'éléments à potentiel d'ionisation plus haut, placés dans une flamme plus froide, il ne serait pas possible de négliger l'action du résidu acide, laquelle pourrait devenir même prédominante.

Potentiels d'affinité. — Lorsqu'un atome neutre montre le phénomène de l'électro-affinité, on écrit la réaction (1) :

$$\text{atome} + \text{électron} = \text{ion négatif}$$

et par conséquent le courant produit dans la flamme doit être inverti. C'est ce que montre l'expérience. Et puisque, pour U = O, c'est-à-dire lorsque l'électroaffinité est zéro, lg K = 0, l'équation devient

$$\log K = \frac{23052}{4{,}571\,T} \cdot U \qquad (6)$$

parce que C doit être zéro.

L'isotherme droite de l'électroaffinité passe donc par l'origine des coordonnées et l'équation (5) permet de déterminer U quand on a déterminé K pour des conditions aérodynamiques et caloriques données de la flamme, c'est-à-dire pour une valeur donnée de $\text{tang } \alpha = \frac{23052}{4{,}571\,T}$.

Les valeurs du potentiel d'affinité de l'atome de l'iode et de l'atome de brome furent ainsi trouvées en parfait accord avec les données de la littérature.

La méthode fut ausi appliquée à des molécules stabiles comme SO_2, SeO_2, MoO_3. De ce point de vue il faut considérer, comme FRANCK [1] l'a fait " la molécule qui montre électroaffinité comme un noyau qui produit autour de lui-même un champ quantique de forces attractives et répulsives " ; sans faire des hypothèses sur sa structure. Le problème, du point de vue chimique, a un grand intérêt, mais malheureusement à l'état actuel, il est à peine abordé.

[1] FRANCK UND JORDAN, *Anregung von Quantensprüngen durch Stösse*, Berlin, Springer, 1926, p. 196.

Les expériences de Piccardi [1] ont établi pour les cas ci-dessus la validité de l'équation (5) et on calcula les valeurs suivantes pour le potentiel d'affinité : SO_2 : 2,3 volts ; SeO_2 : 2,8 volts ; MoO_3 : 2,7 volts.

Mais tandis que dans le cas des deux halogènes existent des mesures soignées, fondées sur des mesures différentes et permettant de faire une comparaison avec les valeurs obtenues avec l'équation (5), dans le cas des molécules considérées, on ne peut pas avoir une telle confirmation, à cause de la nature même des choses. En effet, d'après la formule d'Einstein, la longueur d'onde, correspondant à une énergie de 64.500 cal. (U = 2,3 volts) est de 4.400 Å, et la limite rouge du spectre continu pourrait être observable dans le visible. Mais la lumière émise par la flamme est d'une intensité trop petite ; d'autre part, dans la flamme oxydrique, le spectre continu et celui des bandes dû à la présence des molécules SO_2 masque complètement le spectre dû à l'affinité électronique.

Si nous voulons approfondir encore plus l'analyse du mécanisme de la méthode décrite, il faut que nous considérions la force électromotrice qui se manifeste entre deux électrodes plongées dans un milieu gazeux comme due à la superposition de différents phénomènes qui peuvent se distinguer ainsi 1° l'effet Volta, 2° la différence de potentiel dans les couches gazeuses dans lesquelles se trouvent les deux électrodes ,due à la différence de la composition chimique et électronique des couches mêmes (si le milieu était homogène, cette différence serait nulle) ; 3° la différence de potentiel due à la couche superficielle des métaux qui constituent les électrodes qui peuvent être voilés d'humidité, d'oxydes ,de carbonates ou par d'autres substances qui, éventuellement, peuvent avoir été déposées.

La cause des remarquables divergences trouvées autrefois dans la mesure de l'effet Volta doit être recherchée dans ces actions concomitantes qui souvent donnent lieu à des valeurs de la force électromomotrice assez supérieures à celles dues à l'effet Volta

[1] Rolla et Piccardi, *Rend. Linc.*, (6), **2**, [2], 29 (1925).
Ibid., (6), **2** [2], 128 (1925).
Ibid., (6), **2** [2] 173 (1925).
Ibid., (6), **3**, [1] 410 (1926).
Gazz. chim. it., **56**, 512 (1926).
G. Piccardi, *Rend. Linc.*, (6), **3** [1], 413 (1926).
Ibid., (6), **3**, [1], 566 (1926).
Z. Physik, **43**, 899 (1927).

même, qui selon les mesures de PERRUCCA, est, dans le vide, de l'ordre du dixième de volt.

Avec une pile à gaz ionisé semblable à celle imaginée par CORBINO, on peut arriver à séparer l'effet VOLTA des autres actions concomitantes. CORBINO avait mis dans un tube en verre deux plaques métalliques, l'une en face de l'autre, entre lesquelles était un galvanomètre. Le tube était rempli d'un gaz, ionisé par des actions de l'émanation de radium. Quand les deux plaques sont de deux métaux différents (par exemple Zn — Cu), le galvanomètre enregistre un certain courant, dû au convoi des charges + et — qui ont pris naissance dans l'ionisation du gaz, par action du champ électrique dû à l'effet Volta, c'est-à-dire à la différence de tension des électrons à l'intérieur des deux métaux ; lorsque les deux plaques sont constituées par le même métal, le galvanomètre n'enregistre aucun courant. L'absence de champ électrostatique est ainsi démontrée.

Mais au gaz ionisé par effet de l'émanation radioactive, peut être substituée une flamme, c'est-à-dire un jet de différent gaz, ionisé par effet de la température. Si, en effet, on prend, comme électrodes, deux petites boîtes en métal remplies d'eau, et comme gaz ionisé, une flamme qui assure l'égalité de la température aux électrodes mêmes (condition nécessaire pour l'effet VOLTA), on observe, comme c'est clair, qu'aucune f. e. m. ne se manifeste quand les petites boîtes sont constituées par le même métal.

Mais si dans l'une des boîtes métalliques constituées par le même métal, on fait circuler de l'eau froide, tandis que dans l'autre on maintient dans l'eau la température de l'ébullition, la f. e. m. se manifeste de nouveau et le courant sort de l'électrode plus froide dans le circuit externe. L'électrode plus froide, en d'autres termes, c'est celle à potentiel plus élevé. L'intensité du courant est petite tant que le nombre des charges électriques, existant dans la flamme, est petit. Si l'on introduit dans celui-ci des vapeurs de métaux à bas potentiel d'ionisation (par exemple alcalins), la quantité de courant devient plus grande. Celle des deux électrodes qui a une force d'enchaînement plus grande pour l'électron, c'est la plus froide ; les électrons circulent, dans le circuit externe de l'électrode plus froide et dans l'intérieur de la flamme, on a une migration de charges positives et de charges négatives en sens opposé.

La recherche se laisse exécuter quantitativement. Avec les précautions nécessaires, on peut constituer une pile en interceptant entre deux électrodes en platine, bien propres, une zone donnée

d'une flamme, et faire varier après d'une façon mesurable, que ce soit en la substituant à une autre de dimensions diffé-

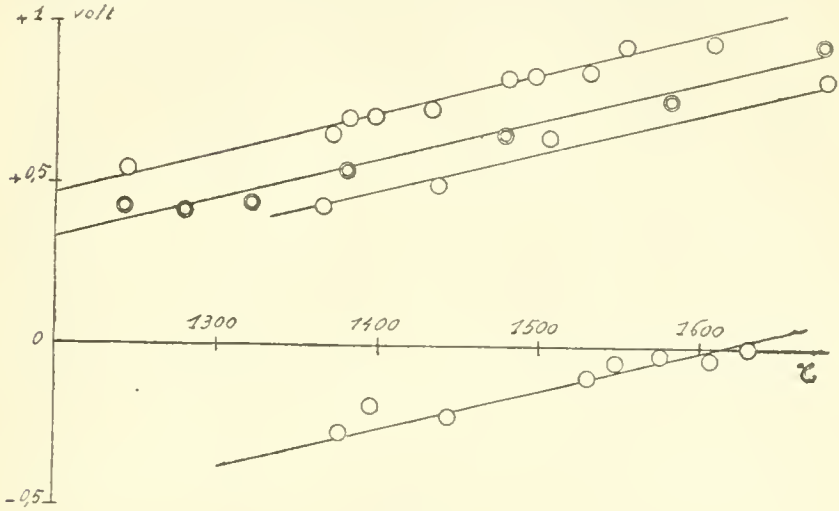


Fig. 1

rentes, ou en la réchauffant ou en la refroidissant par l'extérieur (par conduction), la température d'une des électrodes. La zone de la

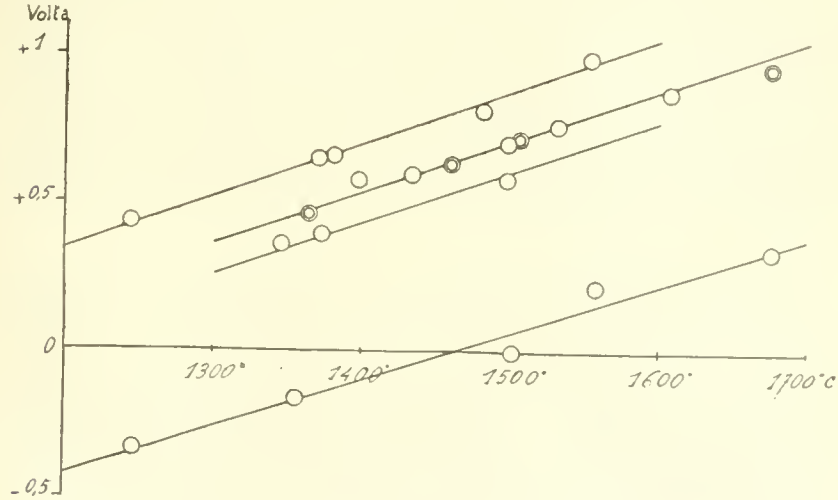


Fig 2.

flamme contenue entre ces électrodes doit avoir une composition constante du point de vue chimique, c'est-à-dire, elle doit se trouver

dans des conditions identiques en chaque point. C'est là une condition *sine qua non* pour éliminer une f. e. m. éventuelle qui pourrait se créer entre les électrodes métalliques et les gaz. Pour apprécier la valeur non négligeable que cette force électromotrice peut atteindre par exemple dans la flamme d'un bec Bunsen, il suffit de déplacer une des électrodes jusqu'au manteau externe en tenant fixe l'autre dans un point déterminé dans l'intérieur. En introduisant ainsi les électrodes propres dans un même cône de la flamme, de façon qu'elles en renferment une partie qui soit de la même composition, on peut mesurer la variation de la f. e. m. en fonction de la différence de température des électrodes mêmes. L'expérience quantitative fut exécutée avec un dispositif constitué de la façon suivante : on sectionna une flamme qui brûlait dans des conditions aérodynamiques constantes avec une capsule de platine à fond plat, dans une position fixe, jointe avec un fil de platine à un galvanomètre. Au-dessous de celle-ci on faisait rouler, toujours à la même hauteur, une série de petites barres de platine d'épaisseur différent, soudée à un long fil de platine qui allait au galvanomètre Les petites barres étant de sections différentes, leurs capacités différentes de refroidissement permet de réaliser, en les introduisant successivement, une variation dans la différence de température entre les deux électrodes. Avec un pyromètre optique on mesurait la température des petites barres, et avec une méthode potentiometrique, la f. e. m. Puisque la température de la capsule restait constante, les mesures donnaient directement la f. e. m. en fonction de la température. Vingt-cinq séries d'expériences démontrèrent que la loi est linéaire, au moins dans les limites de températures considérées. Les diagrammes montrent l'ordre de grandeur des déterminations.

La force électromotrice métal-gaz. — Si l'on sectionne une même zone de la flamme avec une grille en fils de platine et une plaque au-dessus de la grille, celle-ci est plus chaude, et une f. e. m. se manifeste due à l'effet Volta, parce que les électrodes sont immergées dans une même zone, c'est-à-dire, dans un mélange gazeux de composition uniforme. L'électrode plus froide est celle qui est à un potentiel plus haut. En élevant peu àpeu le niveau de la plaque, la distance entre les deux électrodes augmentera, ce qui a pour conséquence un refroidissement de l'électrode supérieure ; si la composition était toujours constante à tous les niveaux, on devrait noter une augmentation de force électromotrice. Au contraire la

f. e. m. diminue graduellement, puis elle s'annule et par conséquent elle s'invertit et elle croît, avec la distance, jusqu'à que la plaque perde le contact avec la flamme et alors elle devient zéro.

La marche de l'expérience est montrée par le graphique (Dia-

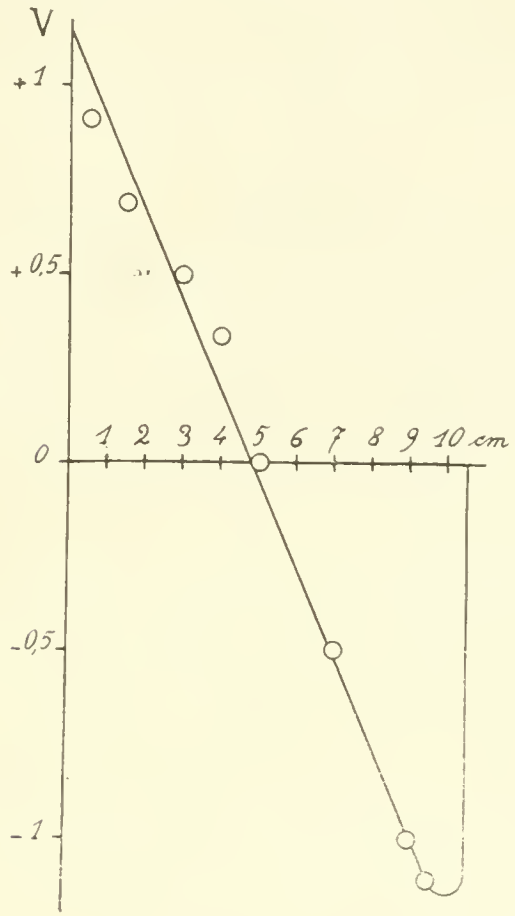


Fig 3.

gramme 3). L'augmentation de la distance entre les électrodes donne naissance des phénomènes électriques qui peuvent annuler ou dépasser l'effet Volta, qui lui aussi, augmente avec la température.

Mais le manteau de la flamme a une composition chimique et électronique bien différente de celle du mélange gazeux à l'intérieur, et la composition varie selon les différents niveaux qu'on considère. Une étude quantitative appropriée, quoique difficile,

pourrait être entreprise, et des valeurs de f. e. m. on pourrait remonter à la loi de la distribution de la concentration et de la température dans la flamme.

En explorant les flammes dans le sens horizontal en plusieurs points de chaque niveau, en tenant fixe une petite plaque de platine et en déplaçant graduellement une autre, on trouve aussi une zone d'inversion de la f. e. m.

D'autre part, entre deux plaques égales, placées symétriquement dans la flamme aucune force électromotrice ne se manifeste.

Action de la couche superficielle. — Mais l'étude de l'action qu'exercent les substances adhérentes aux électrodes présente un plus grand intérêt. Et d'après ce qui a été dit, il est possible de trouver un dispositif pour annuler l'effet Volta et la f. e. m. qui a lieu au contact métal-gaz, et mesurer ainsi l'intensité et la direction du champ électrique qu'une certaine substance crée autour d'elle-même, dans les conditions de température de la flamme. L'expérience nous a démontré que sens et intensité du champ électrique dépendent du complexe des propriétés chimiques de la substance qui couvre l'électrode.

Quand on considère deux électrodes dans des conditions exactement symétriques dans une flamme, la f. e. m. qui se manifeste est nulle ; mais si une substance est volatilisée de façon que sa vapeur vienne à effleurer une des électrodes mêmes, la f. e. m. se manifeste et le sens du champ électrique qui se produit varie selon la nature de la substance volatilisée. Les composés ou éléments à caractère nettement électropositif rendent positive l'électrode attaquée et ceux à caractère électronégatif la rendent négative. Naturellement le phénomène est complexe et il dépend dans le cas des composés, de la simultanéité des actions du métal et du radical acide, de sorte que quelquefois l'une est prédominante sur l'autre et elle détermine le sens du champ électrique.

Par exemple, dans le cas des halogènures des métaux alcalins, des métaux alcalin-terreux et du thallium, on observe un comportement qui peut être mis en relation avec la valeur, pour chaque élément, du potentiel d'ionisation. En effet les halogènures des métaux alcalins se comportent tous comme électropositifs parce que l'action de l'halogène ne dépasse jamais l'action des atomes métalliques ; dans le cas des halogènures alcalin-terreux, celui de calcium confère à l'électrode la marque opposée à celle conférée par les halogènures de baryum et de strontium. En effet la basicité

du calcium commence à être trop petite et sa tendance à émettre des électrons ne surpassse pas l'électroaffinité du chlore. Le chlorure thalleux se comporte d'une façon analogue.

Le potentiel d'ionisation peut être pris comme une mesure du caractère électropositif d'un atome métallique : dans le cas des métaux alcalins, la série des potentiels d'ionisation passe de 5,4 volts pour le Lithium à 3,9 pour le cœsium ; pour le strontium et pour le baryum, les valeurs du potentiel d'ionisation sont respectivement 5,2 et 5,6 volts ; pour le thallium et le calcium elles deviennent égales à 6,1 volts. Cela indique combien leur basicité est petite en comparaison de celle des autres.

On comprend que pour d'autres sels, cela devient extrêmement plus compliqué. Par exemple pour le tétraborate sodique, qui rend négative une électrode avec laquelle il est en contact, étant sujet, dans les conditions dans lesquelles il est placé, à une décomposition, il peut donner naissance à une condensation de Bo_2O_3, sur l'électrode (qui est nécessairement moins chaude que la flamme) et il manifeste son électroaffinité qui est prépondérante. Mais l'étude approfondie du mécanisme de ces phénomènes, dans le cas général, ne peut pas être exécutée par manque des données qui concernent les transformations chimiques des différents sels, dans ces conditions. L'expérience prouve que, en étendant des sels solides sur l'électrode, on observe les mêmes faits qu'en opérant la volatilisation.

Dans mon laboratoire une longue recherche sur les oxydes a été exécutée. On évite ainsi les actions chimiques secondaires. On peut opérer sur des séries de composés constitués d'une façon tout à fait analogue.

Dans une flamme, placée horizontalement, on immerge une électrode constituée par une petite spirale en platine, reliée par un fil, en platine aussi, à un galvanomètre ; dans une autre flamme verticale, qui se croise avec la première, on passe successivement toujours dans la même place, au moyen d'un soutient glissant exprès, une série d'autres petites spirales du même métal soudées à un fil qui conduit aussi au galvanomètre. Chacune de ces petites spirales est recouverte d'une substance à cémenter, et une d'elles, maintenue propre, sert à contrôler l'existence d'une éventuelle f. c. m. dépendante de la flamme, afin de pouvoir l'éliminer.

On fait facilement le recouvrement par la substance, soit en immergeant la petite spirale dans une solution très concentrée de quelque sel, qui, par décomposition, fournit l'oxyde, soit en appliquant l'oxyde directement empâté, par exemple avec de la paraf-

fine, qui, après chauffage au rouge laisse l'oxyde même dans un état de bonne agglomération.

Le tableau suivant donne les résultats obtenus dans dix expériences pour BeO, MgO, CaO, SrO, BaO.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
BeO	0,16	0,11	0,05	0,05	0	0,05	0	0	0,11	0,11
MgO	0,44	0,33	0,11	0,11	0,11	0,17	0,33	0,22	0,16	0,33
CaO	0,93	0,44	0,27	0,16	0,22	0,22	0,55	0,55	0,66	0,55
SrO	1,08	1,00	0,55	0,33	0,44	0,50	0,88	0,77	1,05	0,77
BaO	1,22	1,08	0,75	0,61	0,66	0,77	1,11	1,11	1,44	1,22

Les valeurs de la f. e. m. sont, pour chaque expérience, numériquement différentes parce que toutes les conditions aérodynamiques et de température de la flamme ne sont pas égales, et de plus les différences furent augmentées à part. La marche des valeurs relatives est en relation évidente avec la basicité des composés. La série des potentiels d'ionisation (en volts) est, pour les métaux dont les oxydes sont considérés dans le tableau :

Be	Mg	Ca	Sr	Ba
9,6	7,61	6,09	5,67	5,19

En considérant les quatre sesquioxydes Bo_2O_3, Al_2O_3, Y_2O_3, La_2O_3, on trouve que le premier seulement a un caractère électronégatif.

L'électroaffinité de l'anydride borique se manifeste ainsi. La même chose on reconnaît aussi, par exemple, pour MoO_3, WO_3.

Le groupe des terres rares présente à ce point de vue, un grand intérêt. On eut, par exemple, les valeurs suivantes :

$La_2O_3 + 0,33$
$Ca_2O_3 + 1,10$
$Pr_4O_7 + 1,05$
$Nd_2O_3 + 0,66$
$Sm_2O_3 + 0,50$

Ces nombres se réfèrent aux sesquioxydes qui se montrent toujours électropositifs. Mais en réalité, par exemple dans le cas du

praseodyme et du cerium, on peut admettre qu'outre les sesquioxydes il se trouve aussi des formes supérieures d'oxydation.

En tout cas, pour les cinq métaux, la nature basique de leurs oxydes se manifeste clairement. Le caractère amphothérique de certains oxydes pourrait ainsi être mis en évidence, et le caractère aussi des différents oxydes qui peuvent se former par action de la température sur d'autres plus riches d'oxygène (par exemple TiO_2, ZrO_2, CeO_2) qui confèrent la charge positive de l'électrode qu'ils recouvrent.

Pour la mesure de la constante d'équilibre à laquelle conduit l'équation (1) c'est-à-dire pour la réalisation de l'ionisation ou pour la manifestation de l'électroaffinité, il faut que la pile à gaz considérée fonctionne de façon que la f. e. m. entre des gaz et des électrodes et entre des électrodes et des couches superficielles soit éliminée. On a ainsi seulement, cette valeur qui concerne le phénomène électrique pur qui permet de pénétrer avec un critérium quantitatif, dans le mécanisme de la réaction monomoléculaire en formes excitées.

DISCUSSION

M. Pienkowski. — Je voudrais demander quelques éclaircissements :

1) Si on a éliminé et comment, l'influence de la différence des températures des deux électrodes, ce qui amenait sûrement une certaine dissymétrie entre les électrodes par suite de l'émission des électrons en nombre variable ;

2) L'introduction des perles dans la flamme amènerait des perturbations de nature thermique et probablement une modification du degré de pureté des électrodes.

M. Rolla. — L'influence de la différence de la température des électrodes est éliminée en faisant d'abord l'expérience avec la flamme non salée et en mesurant le courant relatif. L'introduction des perles dans la flamme est faite à une certaine distance de l'électrode inférieur et l'on obtient ainsi l'homogénéité de composition de la flamme salée entre les électrodes.

THE BEARING OF THE THEORY OF ACTIVATION ON THE INTERPRETATION OF THE MECHANISM OF CERTAIN BIOLOGICAL PROCESSES

BY

J. H. QUASTEL (Cambridge)

RÉSUMÉ. — Nous avons fait une étude expérimentale dans des conditions définies des oxydations et des réductions produites par la cellule vivante (représentée comme une bactérie). Il est démontré que les résultats de cette étude ainsi que d'autres phénomènes d'oxydations biologiques très connus (comme la β oxydation et l'oxydation assymétrique de la double liaison) trouvent une interprétation grâce à la théorie de l'activation. Son application au problème de la spécificité de l'action des enzymes se trouve aussi discutée ; il est montré comment la spécificité de son attitude dépend non seulement de l'activation moléculaire par le centre actif (ou enzyme) mais aussi de la spécificité d'adsorption par ce centre actif. La nature d'un centre actif ou enzyme et sa relation avec la structure de la cellule est aussi discutée.

Essential to the study of the reactions proceeding within the living cell is a knowledge of the mechanism by which the many activations induced by the heterogeneous catalysts of the cell are brought about. Of these reactions biological oxidations and reductions are of exceptional importance to our knowlege of cellular processes and it is to these reactions that the theory of activation has been first applied.

In the study of biological oxidations WIELAND's well known theory of activation of hydrogen has served a very useful purpose in focussing attention on the part played by hydrogen. THUNBERG in 1920 made important observations on the dehydrogenation of a

number of intermediate products of metabolism and elaborated a method, now used extensively, for the study of such dehydrogenations. This consisted in determining whether the substance under investigation was capable of reducing methylene blue, in the presence of muscle tissue, the reactions being carried out in the absence of oxygen. Using this method THUNBERG [1], discovered that a large number of substances were capable of performing reductions in the presence of the tissue, though not in the absence of the latter.

Not only muscle, however, is capable of such activations; bacteria are equally effective.

A systematic study of bacteria [2] used under defined conditions has shown that these organisms possess extensive powers of activation. It is necessary, for the study on quantitative lines, to use the bacteria under such conditions that, in the time of experiment, little or no proliferation takes place to mask or to interfere with the reactions under investigation. Bacteria used under these conditions are termed, for convenience, 'resting' or 'non-proliferating' bacteria.

The Thunberg methylene blue technique which has proved to be so useful in the study of oxidation-reduction phenomena of tissues has also proved to be of considerable value in the study of reactions induced by non-proliferating bacteria. By means of the technique it is possible to secure the necessary conditions for the study of these organism and to investigate the bacteria in a manner similar to enzyme or catalytic systems. This enables a study to be made of the changes induced in a defined substrate by the non-growing cell and it is important that such knowledge as this should be obtained to interpret clearly the results found with proliferating organisms.

The fact that a suspension of 'resting' or 'non-proliferating' bacteria can be regarded in a similar manner to an enzyme or catalytic system is indicated by its ability to bring about reversible reactions whose equilibrium points are independent of the amount and the condition of the organism employed. For instance the two following reactions obtain in the presence of B. *coli* [3,4].

A. succinic acid + methylene blue $\rightleftarrows$ fumaric acid + leucomethylene blue

B. fumaric acid + ammonia $\rightleftarrows$ *l*.— aspartic acid.

[1] THUNBERG, 1920, *Skand. Archiv.*, 20, 1.

[2] QUASTEL and WHETHAM, *Biochem. J.* 19, 520, 645 (1925).

[3] QUASTEL and WHETHAM, *Biochem. J.*, 18, 519 (1924).

[4] QUASTEL and WOOLF, *Ibid.*, 20, 545 (1926).

These two reactions, which do not occur in the absence of the cell or its enzymes, are strictly reversible. The equilibrium points of the reactions have been ascertained and found to be independent of the amount and condition of the organism. Recently it has been shown [1] that reaction B has the same equilibrium point in the presence of a number of different organisms and reaction A has, within the experimental limits of error, the same equilibrium point with muscle (THUNBERG) as it has with B. *coli*. The fact that dissimilar biological materials give the same equilibrium points is a good indication that truly catalytic systems are being investigated.

At the commencement of the work with non-proliferating bacteria it was found that these organisms (B. *coli* has been chiefly studied) have an even wider range of activations than muscle[2]. For instance not only is succinic acid activated, i. e. it will reduce methylene blue in the presence of the cell but not in its absence, but so are formic, lactic, glycollic, glutamic, hydroxybutyric and glyceric acids and many other substances. 103 substances were examined altogether and of these 56 appeared to be activated. It appeared that the facts were in accordance with the WIELAND theory of biological oxidations, according to which the cell (or its enzymes) had the power of activating the hydrogen atoms of substrates, so that the latter became capable of acting as hydrogen donators i. e. of transferring their hydrogen to a suitable acceptor such as methylene blue or oxygen.

But the activation of fumaric acid as a hydrogen *acceptor* i. e. the fact that reaction A is reversible, formed a difficulty in the Wieland theory of biological oxidations. When it was perceived that this unsaturated acid could be activated as an *acceptor* of hydrogen it became clear that the WIELAND conception, which envisaged only the enzymic production of hydrogen *donators*, was inadequate. The inadequacy of the conception simply consisted in its restriction of activation only to the atoms of hydrogen in a substrate. A more reasonable interpretation of the facts was that an activation of the molecule *as a whole* occured, the activated molecule behaving as a hydrogen donator or *acceptor* according to the nature of the molecule and the circumstances under which the reaction took place [3,4].

[1] COOK and WOOLF, *Ibid.*, **22**, 474 (1928).
[2] QUASTEL and WHETHAM, *Ibid.*, **19**, 520, 645 (1925).
[3] QUASTEL, *Ibid.*, **20**, 166 (1926).
[4] QUASTEL and WOOLDRIDGE. *Ibid.*, **21**, 148 (1927).

A number of substances other than fumarates are activated by B. *coli* as acceptors of hydrogen. Nitrates and chlorates, for instance, will oxidise leucomethylene blue in presence of the cell though they will not do so in its absence (1).

No very obvious chemical relationship appears to exist between the molecules capable of performing the functions of a hydrogen donator in presence of bacteria or muscle tissue (as for instance lactic, succinic and formic acids) and it seems necessary, on the Wieland theory as extended by THUNBERG, in order to comprehend the activity of these molecules, to resort to a hypothesis which claims that for every such molecule there is related to it some specific enzyme or catalyst. Otherwise it is difficult to understand, why succinic acid, say, should be so active and its homologues, glutaric acid and malonic acid so inert. Since at least 56 substances are found to be activated it follows that it is necessary to imagine that there are in the cell at least 56 " hydrogen transportases " (to use Thunberg's terminology) and *prima facie* the actual existence in one cell of such a large number of specific enzymes dealing with but one type of phenomenon seems very doubtful. It is difficult, also, to imagine that there exists a specific enzyme related to chlorate especially as this substance after reduction in presence of B. *coli* gives rise to chlorite which is extremely toxic to the organism. Moreover, granting the existence of this large number of specific dehydrogenases, it is very difficult to understand how the cell possesses enzymes for or is able to cope with material to which hitherto it has not been accustomed if its contents of specific enzymes though large is yet limited.

Such considerations as these led the author to seek another interpretation of the mechanism of cellular activations. The view was put forward and developed later in conjunction with Wooldrige (2) that the activations of substrate molecules (hydrogen donators or acceptors) were due to polarisations of these molecules effected at locally intense electric fields, characterising certain centres, whose presence and nature were dependent upon the characters of a surface structure. Such a polarisation implied the attachment (however temporary) of a substrate molecule to a particular grouping or set of groupings orientated in the surface, the field due to the active centre (containing this grouping) bringing about, provided

(1) QUASTEL, STEPHENSON and WHETHAM, *Ibid.*, **19**. 304 (1925).
(2) QUASTEL and WOOLDRIDGE, *Ibid.*, **21**. 1224 (1927).

that the strength of the field were sufficiently high, an activation of the substrate molecule. Only if polarisation were *sufficient* could the molecule be regarded as in an activated condition and in this condition capable of entering into chemical reaction. It was found that this theory brought into line many of the diverse phenomena of biological oxidations and reductions and gave a reasonable and consistent interpretation of the facts.

Assuming that activation consisted essentially in a polarisation of a molecule due to an external electric field it was clear that the chemical or electrical nature of a substrate molecule must play a large role in determining the susceptibility of an activated molecule to reduction or oxidation and in determining the chance of any molecule becoming activated in presence of a particular activating source.

" Let [1] us consider the effect of an external field upon the unsaturated linkage. In Sir J. J. Thomson's words [2], we will " suppose that there is a double bond between two carbon atoms $C_2 = C_1$, the octets of electrons round C_1 and C_2 having four electrons in common situated between C_1 and C_2. If an external electric field acts on the molecule, tending to make electrons move from left to right, some of the electrons held in common may be so far displaced from C_2 and towards C_1 that they can no longer be regarded as shared with C_2. If two of these are displaced far enough for this to happen, the octet round C_1 will be intact and C_1 will be saturated, whilst the octed round C_2 will be reduced to a sextet, so that C_2 will be unsaturated and chemically active : there are still two electrons left between C_1 and C_2 to form a single bond binding C_1 and C_2 together ". The effect of the field, then, is to produce a shift of the electrons from their normal paths to new orbits, and of course, when out of contact with the field, the orbits will revert to normal. The same force, however, which produces a shift in the electrons will also alter the relative positions of the protons (hydrogen ions). Hence, interpreting in chemical terms the effect of an external or polarising field upon the double bond $— C_1H = C_2H —$, there will be a shift of a proton from C_1 towards C_2 or *vice versa*, the extent of the shift depending upon the nature and strength of the external field. The greater the shift the more unsaturated and chemically active will one end of the bond become.

[1] These paragraphs are taken from Quastel, *Ibid.*, 20, 166 (1926).
[2] J. J. Thomson, *Nature*, **112**, 826 (1923).

We shall identify a molecule in such a polarised condition as one in an activated state (1), the polarising field being the activating source.

" The following equations represent the change after activation :

$$\underset{\text{normal}}{-CH=CH-} \rightarrow \underset{\text{activated}}{-\check{C}-CH_2-}$$

$$\underset{\text{normal}}{-CH=O} \rightarrow \underset{\text{activated}}{-\check{C}-OH}$$

$$\underset{\text{normal}}{-CH=N-} \rightarrow \underset{\text{activated}}{-\check{C}-NH-}$$

" Now the actual shift of the proton will be determined, not only by the external electric field but by the electrical condition of the molecule itself, i. e. by the nature of the groups composing the molecule. THOMSON (2) has shown that the " electrical effect of replacing an atom of hydrogen by another atom or radicle may be represented by the introduction of an electric doublet at the hydrogen atom ". If the radicle forms a system requiring an electron to complete its octet the positive end of the doublet will be towards the molecule with which the radicle is combined. Thus if such a radicle replaces a hydrogen combined to a carbon atom the positive end of the doublet will be towards the carbon and the electrical effect at the carbon atom will be to drive away positive electricity and attract negative. The reverse effect holds with a radicle in which there is one electron over after providing for complete octets. Table I summarises the electrical effects of various radicles at the C atom situated in the α position to the radicle..

TABLE I

Radicle	No. of electrons	Electrons necessary to complete octet	Effect at the α–C atom	Polarity
$-CH_3$.....	7	+ 1	Positive electricity repelled	Non-polar
$-OH$.....	7	+ 1	»	Polar
$-NH_2$.....	7	+ 1	»	»
$-CH_2COOH$..	23	+ 1	»	»
$-COOH$	17	— 1	Positive electricity attracted	»
$-CONH_2$.....	17	— 1	»	»
$-COCH_3$.....	17	— 1	»	»

The aldehyde group [Thomson,] and the group $-CO.COOH$ act in the same sense as the carboxyl.

(1) Assuming polarisation to have been sufficient ; i. e that the molecule has attained the critical energy of activation.

(2) J. J. THOMSON, *Phil. Mag.* **46**, 506 (1923).

" Let us now consider the effect of activating the structure A. CH = CH. X where A is assumed to have no directive influence on the movement of the proton. Assuming activation to have occured, three typical results are shown in Table II.

Table II

X	Normal form of molecule	Activated form of molecule
— COOH.....	A — CH = CH — COOH	A — Č.CH_2.COOH
— CH_3	A — CH = CH — CH_3	A — CH_2 — Č — CH_3
— CH_2COOH.....	A — CH = CH — CH_2COOH	A — CH_2 — Č — CH_2COOH

" The effect of a carboxyl group at X is to produce an electric field at the α-carbon atom which attracts positive electricity. The same effect will affect to some extent the β-carbon atom also and possibly render this more liable to attract positive electricity than it was before the introduction of the carboxyl group. The field, however, is far stronger at the α-C atom and hence the shift of the proton will be from the β-C to the α. This shift will render the β-C chemically unsaturated, whilst the α-C becomes relatively saturated. Hence when oxidation occurs *after* activation, a symmetrical oxidation (or addition of negative electricity at the α-and β-C atoms) will not take place ; only a β-oxidation is possible. On the other hand if a-CH_3 group is present at X the movement of the proton ($H^{\cdot}$) after activation will be from the C in the α-position to that in the β, and the α-C will now attract negative electricity. (The repelling effect of the CH_3 group on hydrogen at the adjacent C is seen in acetoacetic ester, which exists normally to the extent of 98 % in the keto form).

" Consider, now, the cases of fumaric acid and crotonic acid. The normal acids COOH. CH = CH. COOH and CH_3. CH = CH. COOH will, after activation, become COOH. Č. CH_2. COOH and CH_3. Č. CH_2. COOH respectively. In the case of activated fumaric acid there is a field acting at the unsaturated carbon which attracts positive electricity ($H^{\cdot}$) and is due to the adjoining carboxyl group. Hence activated fumaric acid will tend to attract hydrogen. In the case of crotonic acid the field acting at the unsaturated C due to — CH_3 will result in a strong attractive effect for negative electricity. Hence we should not expect either of the crotonic acids to be such powerful hydrogen acceptors as fumaric

acid, and they should be easily oxidised, after activation, to acetoacetic acid. Experiment shows this to be true, *iso*-crotonic acid acting as a fair hydrogen donator in contrast to fumaric acid. The ease with which the crotonic acids are oxidised to acetoacetic acid is shown by the following experiment. In tubes are placed 2 cc. phosphate buffer pH 7. 4, 2 cc. M/2 crotonic or *iso*-crotonic acid (as the neutral sodium salt) and 3 cc. of a fairly thick suspension of B. *coli*. The tubes are allowed to stand 24 hours at 37° after which they are tested for the presence of aceto-acetic acid by the usual nitroprusside reaction. A very good positive test results in the cases of both acids. Better yields of acetoacetic acid are obtained by adding to the mixture of buffer, crotonic acid and B. *coli*, 2 cc. M/20 sodium nitrate solution. In the presence of nitrate, an intense acetoacetic acid test may be obtained, even in the absence of oxygen ".

The case of glycollic acid is of interest. Let us compare lactic acid, in which a hydrogen of glycollic acid is substituted by the CH_3 group, and hydroxymalonic acid in which a hydrogen of glycollic acid is substituted by the — COOH group, with glycollic acid itself. It will be seen that the effect of the carboxyl group (which is to attract positive electricity at the α carbon atom) in hydroxymalonic acid will be to render the molecule *less* likely to part with hydrogen than when the carboxyl group is substituted by hydrogen (in glycollic acid). In lactic acid on the other hand the effect of the methyl group (which is to repel positive electricity at the α carbon atom) will be to render the molecule *more* likely to part with hydrogen. Thus it will be expected that for equivalent concentrations of glycollic, lactic and hydroxymalonic acids in presence of the same activating source, lactic acid would prove to be a more powerful donator of hydrogen than glycollic acid and glycollic acid more so than hydroxymalonic acid. Experiment confirms this. Similar considerations apply to fumaric and mesaconic acids, to succinic and pyrotartaric acids etc. and in all cases experiment is in agreement with the predicted result.

The following scheme represents the events which follow the activation of a substrate molecule (H. donator) at an active centre

$$D \rightleftarrows A_\alpha + 2H$$
$$A_\alpha \rightleftarrows A$$

where D is the hydrogen donator, A is the oxidised form after loss of 2H and $A\alpha$ is the activated form of the molecule which can

only exist as such in presence of the polarising field. The act of oxidation consists in the transference of electrons from A_z^- the electrically neutral molecule Az being transformed into A out of contact with the field. The system thus becomes amenable to the same theoretical treatment as any system which gives rise to a reduction or oxidation potential. It follows from this that given a substrate activated by the cell to form a hydrogen donator, any hydrogen acceptor will react with it so long as the acceptor is already active (gives a reduction or oxidation potential), the equilibrium point being determined by the potentials of the two systems. Thus the cell (or enzyme) will evince no specificity to such acceptors. Similarly if a substrate is activated by the cell to form a hydrogen acceptor, this will react with H. donators so long as the latter are already active (give reduction potentials) and no specificity will be evinced to such donators. The important consideration however of adsorption at or the rate of access of substrates (both donators and acceptors) to the active centres must be taken into account.

In the examination of the properties of substances on the activation theory it has been tacitly assumed that all the substances in question are accessible to or adsorbed by the active centres or the enzymes and the fact that results predicted on the activation theory are in agreement with experiment is in favour of the truth of this assumption. Yet it may be maintained that this agreement between predicted and experimental result is entirely fortuitous. Further experiment [1] however has clearly shown that the substances under investigation (whether they are activated or not) are actually adsorbed at active centres.

It is to be expected that since different centres located upon the colloidal structures (at interfaces) of the cell will be differently chemically constituted, a series of substances adsorbed by or attached to one centre will be different chemically from a series of substances adsorbed by or attached to another centre. Thus the active centres will evince a *specificity of adsorption*. Experiment shows that at the enzyme or active centre related to the activation of lactic acid only substances containing the structure — CO — C (OH*) or-CHOH-C (OH*) where H* is mobile (i. e. the compound is acidic) are adsorbed. For instance oxalic acid, hydroxymalonic acid, glycollic acid, pyruvic acid are adsorbed whilst substances such as malonic acid, succinic acid, acetic acid are not adsorbed.

[1] Quastel and Wooldridge, *Biochem. J.*, 22, 689 (1928).

Again at the succinic acid enzyme malonic acid is powerfully adsorbed but neither oxalic acid nor hydroxymalonic acid are adsorbed to any appreciable extent.

The formic acid enzyme is independent of the lower fatty acids (other than formic acid itself) and of all substances so far investigated. The specificity of adsorption is very marked. Thus a concentration of $\frac{M}{7000}$ oxalic acid will retard the reduction velocity due to $\frac{M}{140}$ lactic acid by over 50 % whereas this concentration has no appreciable effect on the reduction velocity due to $\frac{M}{140}$ formic acid. Similarly $\frac{M}{7000}$ malonic acid will retard the reduction velocity due $\frac{M}{140}$ succinic acid by over 50 %. yet it has no action on the velocity due to lactic acid. The adsorption can be shown to be reversible. It is interesting to compare malonic acid, hydroxymalonic acid and ethylmalonic acid. The first is specifically adsorbed at the succinic acid centre, the second at the lactic acid centre and the third is not adsorbed at either centre. Parabanic acid appears to be powerfully adsorbed at the lactic acid centre but hydantoin is without effect.

The phenomenon of specificity of action is one of the most remarkable characteristics of enzyme action and the activation theory as recently developed provides a clearer interpretation of the phenomenon. Specificity of action is seen to depend upon three factors :

(1) specificity of adsorption at the active centre.

(2) the nature and strength of the polarising field at the active centre.

(3) the constitution of the adsorbed molecule.

Out of the series of substances adsorbed by a particular centre (or enzyme) and all therefore capable of being polarised, only a limited number are activated, i. e. only a number dependent on their molecular constitution and on the nature and strength of the polarising field receive the critical energy required to transform them into ' active ' molecules.

The reason therefore why an enzyme is so specific in its action is in the first place because only a limited number of substances — containing a certain type of structure — is accessible to or adsorbed by the enzyme and in the second place, because out of this limited number of substances specifically adsorbed only a few are capable

of being turned into the 'active' molecules capable of the reactions under investigation. Thus each enzyme has a limited and definite range of specificity of action.

If the enzymic activity of the cell be considered as due to the active centres which form part of the colloidal aggregates of the cell there is no necessity to regard the cell as elaborating numerous specific molecules each possessing a specific activating action on a particular substrate. It may be considered that as the cell grows the various synthetic processes culminating in the formation of proteins, nucleotides etc. are such as to bring about the formation of active centres on these structures. The centres are simply a property of the surface structures of the colloidal materials which make up the cell as a whole and it is simply due to the conditions which obtain in the living cell that just that arrangement or juxtaposition of cellular material occurs with the formation of active centres. The centres may be regarded as points or regions of instability, places where only a loose fitting of some of the molecules constituting the cellular aggregates occurs. The actual magnitude of the colloidal structure containing the centre is not of great significance. It may be small enough to be classed as " soluble " and to diffuse through a membrane, or large enough to be classed as " insoluble ". The distinction is simply one of degree. It would be expected, however, that the smaller the structure the less chance is there of its possessing a number of different centres and hence of its possessing an extensive range of action.

The evidence as to the nature of the active centres (or dehydrogenases) of bacteria may be considered. The experimental procedure consisted in submitting B. *coli* to different chemical and physical environments e.g. to different temperatures, different hydrogen ion concentrations, to various toxic substances, and in examining the change in activating power of the bacteria on a number of substrates after such exposures. It was found that there was a selectivity of destructive action on the activating mechanisms. A step by step degradation occurred, the order of sensitivity or of disappearance of the mechanisms being very much the same in most cases. The action appeared actually to be twofold :

1. There is a general action common to very diverse treatments of the bacteria which results in an elimination of the various dehydrogenases, step by step, in a particular sequence.

2. There is a specific (eliminating) effect on some particular dehydrogenase the effect being characteristic of the treatment and re-

sulting usually in the departure of the elimination from the normal sequence of eliminations. Thus the formic acid enzyme which is usually extremely resistant to environmental changes and generally the last to disappear is the first to disappear when the organism (B. *coli*) is submitted to the action of 1 % HCN. The action here is reversible.

Most capillary active substances e. g. toluene, ether, propyl alcohol etc. behave in a similar way to each other. They eliminate the activations of sugars, glutaminic acid etc. but the centres for succinic acid, formic acid and lactic acid appear to be left intact.

It would seem from the general results on the treatment of B. *coli* that an active centre is best considered as made up of a number of groupings each of which may play a part in determining the access of a substrate to the centre. If the surface structure *as a whole* is altered by the action of reagents (chemical or physical changes in environment) it would be expected that such reagents would produce the same sequence of eliminations. Reagents of this class which give the same order of eliminations presumably act by modifying the fields (at the active centres) or by affecting the stability of the centres by a general change in the entire surface structure ; reagents of the second class which give pronounced departures from the typical order of eliminations act by attacking particular groups in the centres. It seems reasonable to suppose that the average reagent has properties belonging to both classes.

Each centre acts as if it were a separate entity possessing individual physical and chemical characteristics and in a word acting as if it were a separate enzyme. But it has a definite range of specificity defined by the conditions stated above and is inseparable from a surface structure. On such a view it is clearly as impossible to state the constitution of a biological active centre from a knowledge of the constitution of the colloidal aggregate as a whole as it is to give the constitution of an active centre of a catalytically active alloy from only a knowledge of the constitution of this alloy. Yet it is to be remembered that a relatively small structure or colloidal aggregate may possess an active centre and it would be legitimate to state that the constitution of the structure as a whole would be the constitution of the enzyme.

DISCUSSION

M. Fromageot. — D'après M. Quastel, il n'y a pas réduction du bleu de méthylène par les corps organiques (acide fumarique, acide succinique) dont il parle, en absence de bactéries ou enzymes. Cette réduction n'a-t-elle pas lieu toutefois en absence de bactéries mais en présence de noir de platine ?

SUR UNE FORME ACTIVE PROBABLE DU GLUCOSE

PAR MM.

Svend Aage Schou (Zurich) et René Wurmser (Paris)

Résumé. — L'étude spectrographique des solutions de glucose maintenues à l'abri de l'air montre qu'il se forme un corps vraisemblablement à fonction énolique, en même temps que se développe un potentiel d'oxydo-réduction bien défini. Il est probable que le corps révélé par son spectre d'absorption est une forme active du glucose en équilibre réversible avec l'hydrogène.

Pour rendre compte de la rapidité des modifications subies par la molécule de glucose dans les conditions biologiques, on admet ordinairement que cette molécule possède une forme active. C'est l'hétérosucre de Schlubach, le sucre alloiomorphe de Neuberg. Cette forme labile provient selon Haworth d'une modification du noyau stable (1,5) en (1,4), selon Levene d'une ouverture complète du noyau avec mise en liberté d'oxygène non saturé. C'est la forme labile du glucose qui est censée se combiner facilement à l'acide phosphorique pour donner les éthers de Neuberg et de Robison et le lactacidogène d'Embden. Lundsgaard et ses collaborateurs ont cherché sans obtenir de résultats concluants à mettre en évidence la forme active du glucose en présence d'insuline ou de tissu musculaire broyé. Ils opéraient par comparaison du pouvoir réducteur avec le pouvoir rotatoire.

On arrive par une toute autre voie à conclure à l'existence d'une forme active du glucose. Les solutions de glucides réducteurs, en solution de *p*H égal ou supérieur à 7, prennent par rapport à une électrode inerte (mercure, or, platine) un potentiel bien défini qui

s'établit d'autant plus vite que la concentration en ions OH est plus élevée (1).

Ce potentiel déterminé électrométriquement a une signification chimique nette. En effet les indicateurs d'oxydo-réduction dont le potentiel, au *p*H considéré, est plus positif sont réduits par le glucide, et ceux dont le potentiel est plus négatif sont réoxydés.

Il est donc vraisemblable que la molécule de glucose en solution neutre ou alcaline, à l'abri de l'oxygène, donne lentement naissance à un corps G′ en équilibre avec l'hydrogène (ou avec les ions H+ et les électrons), ce corps G′ pouvant être lui-même en équilibre lent avec le glucose :

$$G \rightleftarrows G' \rightleftarrows A + H_2$$

ou résultant d'une transformation irréversible :

$$\begin{array}{ccc} G & \rightarrow & G' \rightleftarrows A + H_2 \\ & & \downarrow \end{array}$$

(la flèche verticale indique la réaction compensatrice qui limiterait le potentiel).

Le corps G′ doit être identifié avec le glucose X de Blix (2) et avec la forme intermédiaire supposée diénolique suggérée par Spoehr (3) pour rendre compte de l'oxydation du glucose en milieu phosphaté alcalin.

La nature du corps G′ ainsi formé ne peut être recherchée par les méthodes chimiques ordinaires. Quand on détermine l'indice de réfraction et le pouvoir rotatoire des solutions on ne constate en effet presque aucune modification. Le corps G′ ne doit donc exister qu'à très faible concentration. Quand on dose au moyen de bleu de méthylène le pouvoir réducteur instantané des solutions ayant atteint leur potentiel d'équilibre, on trouve par exemple qu'à 95° et à *p*H 10 cette concentration est de l'ordre de 1 molécule pour 5000 molécules de glucose. Nous avons été ainsi amenés à entreprendre l'étude de ces solutions au point de vue de leur absorption dans le spectre ultra-violet. Les mesures ont été effectuées sur des solutions de glucose pur provenant du Bureau of Standards

(1) E. Aubel, L. Genevois et R. Wurmser, *C. R.* **184**, 407 (1927).
R. Wurmser et J. Geloso, *Ibid.* **186**, 1842 (1928) et *J. C. phys.*, **25**, 641 (1928).

(2) G. Blix, *Skand. Archiv. f. physiol.*, **50**, 8 (1927).

(3) H. A. Spoehr et J. H. C. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 236 (1926).

de Washington. On déterminait le coefficient d'extinction moléculaire ε d'après la formule :

$$\varepsilon = \frac{0,9}{c \cdot d} \log \frac{t_1}{t_0}$$

ou c est le concentration, d l'épaisseur en cm de la couche absorbante, et t_0, t_1 respectivement les durées d'exposition nécessaires

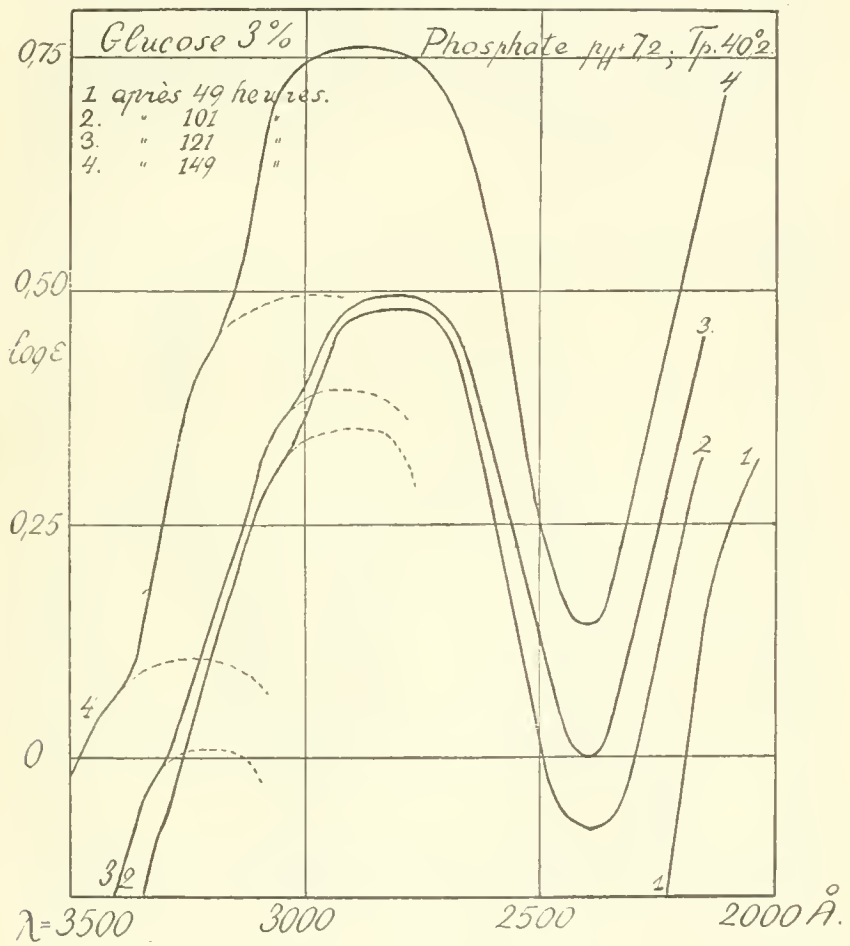


Fig. 1.

pour obtenir un noircissement égal de la plaque photographique à travers la solution et à travers le solvant. La solution de glucose

pur ne présente par elle-même qu'une très faible absorption continue dans l'extrême ultra-violet [1].

Les résultats en solution de *p*H compris entre 7 et 11 ont été les suivants :

1° **Glucose en solution de phosphate pH** 7,2. — Une dissolution de glucose à la concentration de 3 grammes pour 100 dans

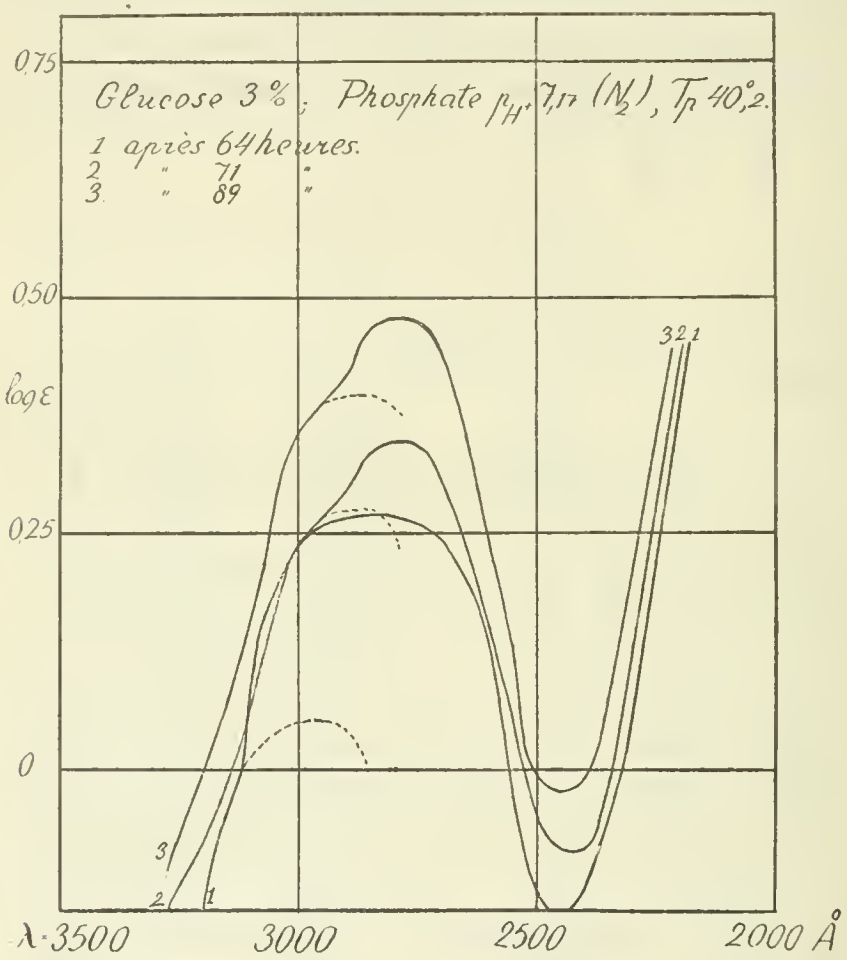


Fig. 2.

un mélange de phosphate (d'après SOERENSEN) donnant à la solution une réaction de *p*H 7,2, était placée dans un thermostat à la

[1] V. HENRI et SV. A. SCHOU, *Z. physiol. Chem.*, **174**, 295 (1928).

température de 40°,2, après avoir été répartie dans des ampoules de verre soudées. La figure 1 montre le développement de la courbe d'absorption, développement qui est exactement le même dans toutes les expériences.

Au début, la solution est tout à fait transparente, puis il apparaît une bande d'absorption ayant son maximum entre 2600 et 2700 Å. Vers l'ultraviolet plus court l'absorption s'affaiblit, passe un minimum vers $\lambda = 2350$ Å pour croître à nouveau dans l'ultraviolet extrême. Au cours du temps le maximum se déplace vers le rouge, mais un épaulement dans la partie de la courbe du côté des grandes longueurs d'onde montre que ce déplacement est dû à la formation d'une nouvelle bande ayant un maximum pour $\lambda = 2850$ Å et qui se superpose à la première. Enfin, après une durée plus longue, il se forme une troisième bande encore plus proche du rouge, dont le maximum est situé vers 3 200 Å et qui se superpose plus ou moins aux deux premières. Dans la figure 2 on voit très nettement cette dernière bande.

Cette figure 2 montre le résultat d'une série d'expériences faites dans les mêmes conditions, mais dans une atmosphère sans oxygène et en employant pour la solution des ampoules en verre d'Iéna. Le développement de la courbe reste le même qu'en présence d'oxygène.

2°. **Glucose en solution de bicarbonate de potassium pH 8,5.** — Une solution de glucose à 3 grammes pour 100 dans une solution de $KHCO_3$ 0,1 m répartie dans des ampoules de verre soudées était maintenue à la température de 40°,2. Le développement des courbes d'absorption est dans ces conditions le même que dans les solutions de phosphate ; seule la vitesse de la réaction est augmentée, par suite de la concentration plus grande des ions OH. La figure n° 3 donne le résultat d'une série d'expériences.

Les courbes 1, 2 et 3 dans cette figure montrent clairement que dans les solutions en présence de bicarbonate la première altération est encore la formation d'une bande d'absorption de maximum $\lambda = 2650$ Å. Après 119 heures on observe une deuxième bande d'absorption, λ max. $= 2850$ Å, qui en se superposant à la première bande produit du côté des grandes longueurs d'onde un épaulement au voisinage du sommet de la bande principale.

3° **Glucose en solution de carbonate de potassium** 0,01 m. — Dans ces conditions la réaction de la solution est colorimétrique-

ment évaluée à pH compris entre 10 et 11) à la température de 40°2 la formation de la bande caractéristique a lieu très rapidement. Au bout de 42 heures on obtient une large bande d'absorp-

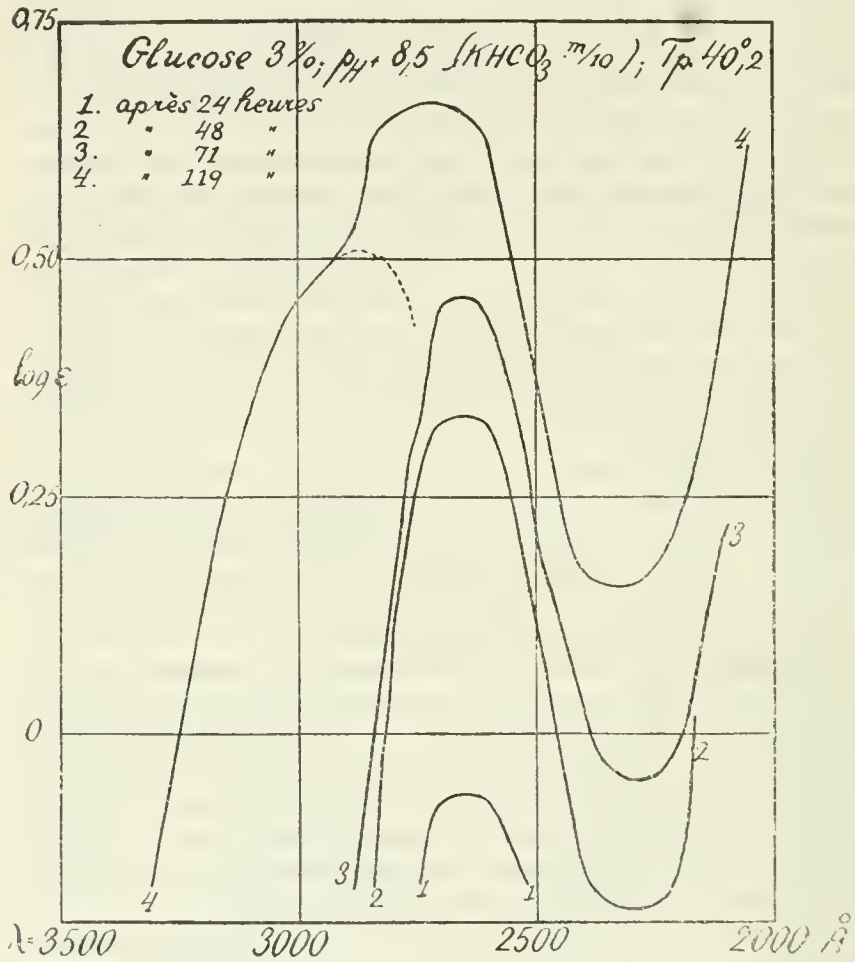


Fig. 3.

tion, formée sans doute par une superposition des trois bandes déjà observées dans les solutions de phosphate et de bicarbonate et dont les maxima sont à $\lambda = 2650$ Å, $\lambda = 2840$ Å et enfin $\lambda = 3500$ Å. Avec le temps, l'absorption s'élargit toujours vers les grandes longueurs d'onde et bientôt atteint le spectre visible : la solution devient jaunâtre (fig. 4).

4°. **Glucose en solution de KOH** 0,01 m. — Des mesures faites en solution de 3 grammes de glucose dans 100 centimètres cubes KOH 0,01 m à 40° 2 ont montré après 15 heures une large bande

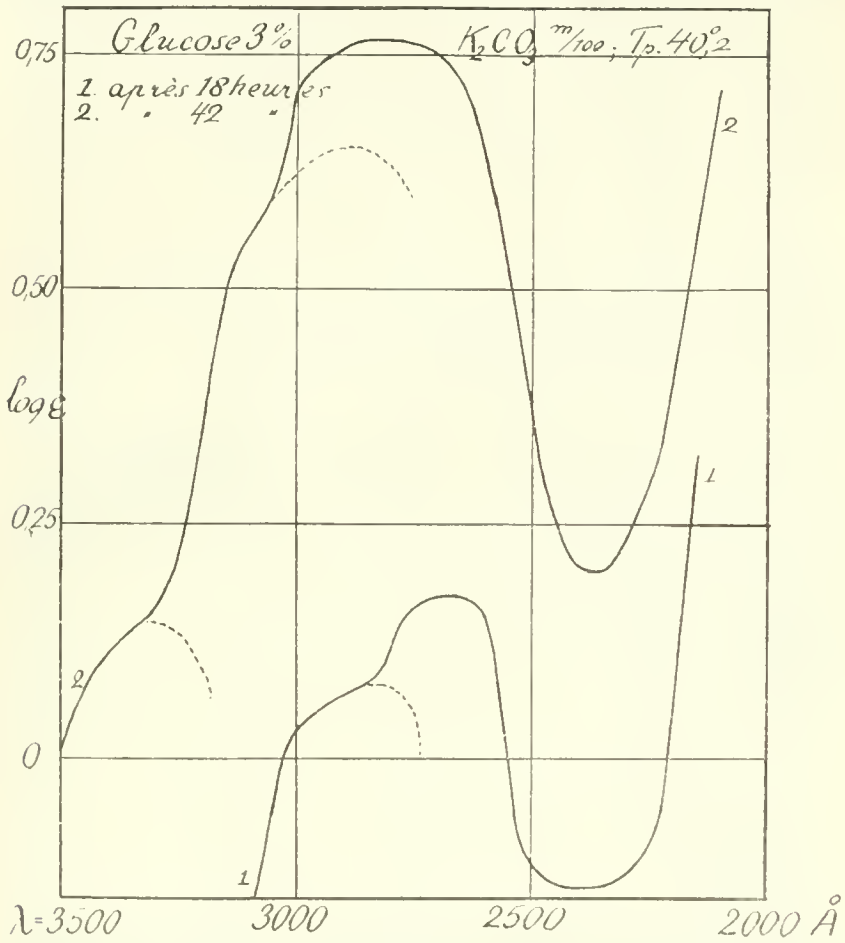


Fig. 4

d'absorption tout à fait semblable à la bande décrite dans les expériences précédentes. La bande d'absorption en question se forme donc sous l'influence des ions OH dans la solution et sa formation est indépendante de la nature des sels employés.

Nature du corps absorbant. — Le corps dont l'apparition dans les solutions de glucose est révélée par son spectre d'absorption n'a

pu être jusqu'ici caractérisé. On peut toutefois remarquer qu'il s'agit d'un corps à très haut pouvoir absorbant. En effet sa production n'est accompagnée de presque aucune modification de la réfraction et du pouvoir rotatoire. Il faut donc conclure que la

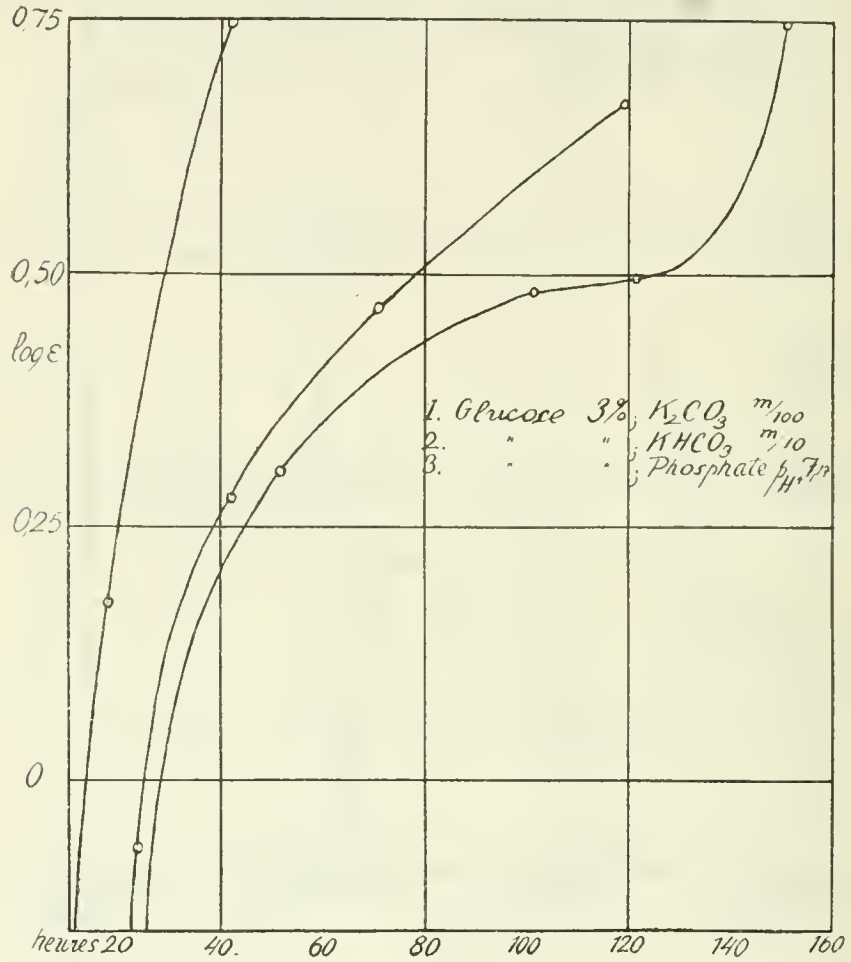


Fig. 5.

substance absorbante existe en quantité minime. Les deux premières bandes $\lambda = 2650$ et $\lambda = 2850$ Å sont situées dans la région du spectre où les molécules aliphatiques présentent l'absorption due au groupement C = O. Mais le coefficient d'extinction pour ce groupe est si faible ($\log \varepsilon =$ environ 1) qu'il serait nécessaire, pour rendre compte de la bande d'absorption apparue dans les solutions,

que 50 % au moins du glucose ait été transformé en un corps contenant le groupement C = O libre. Il faut donc chercher la substance inconnue parmi les combinaisons aliphatiques à très haut pouvoir absorbant. L'étude comparée des spectres d'un grand nombre de corps organiques a montré que l'absorption due à la double liaison, dont le maximum est au voisinage de 2300 Å peut être déplacée vers le rouge par les groupements OH. On doit donc penser à une forme énolique du glucose. L'absorption de ce corps par suite de la double liaison entre les atomes de Carbone doit être très élevée et l'énolisation dans les conditions réalisées est d'autre part très vraisemblable, comme l'avait déjà indiqué SPOEHR.

Vitesse de la transformation. — La figure 5 dans laquelle nous avons porté en abcisses les temps de la réaction et en ordonnées les valeurs correspondantes de log ε pour le maximum de la bande d'absorption montre très nettement l'influence de la réaction alcaline de la solution sur la vitesse.

Ainsi l'étude spectrographique des solutions de glucose montre qu'en même temps que se forme au sein de ces solutions un système en équilibre d'oxydo-réduction, il apparaît une substance à très haut pouvoir absorbant pour l'ultra-violet. On est conduit à supposer que cette substance est précisément le corps issu de la molécule de glucose et qui détermine le potentiel des solutions. Ce corps capable de se mettre en équilibre rapide avec les donateurs ou accepteurs d'hydrogène serait donc une forme active du glucose, caractérisée par une fonction énolique.

DISCUSSION

M. MANCHOT. — Au sujet des communications de M. QUASTEL et M. WURSMER je voudrais citer l'ouvrage de F. OBERHAUSER sur l'activation de l'acide oxalique publié dans *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*

LES NOUVELLES MÉCANIQUES ET LA CHIMIE

Conférence de M.

P. LANGEVIN (Paris)

(Rédigée par M. GRANDJOUAN)

Laissez-moi vous dire, tout d'abord, combien je suis sensible à l'honneur qu'ont bien voulu me faire les organisateurs de ce Congrès, en me demandant, un peu inopinément, de venir — après les belles Séances que vous venez de tenir — vous parler des progrès récents accomplis par la Physique dans l'interprétation de la Chimie.

La parenté entre la physique et la chimie se montre de plus en plus étroite. La liaison entre ces deux sciences est de plus en plus intime et les progrès récents de la physique et des nouvelles mécaniques ne sont qu'une nouvelle étape du développement de cette liaison.

Vous savez, en effet, que la Chimie est essentiellement une science du discontinu ; ce sont les relations de discontinuité imposées par l'existence des combinaisons chimiques, par les lois de ces combinaisons, loi des proportions définies, loi des proportions multiples, qui ont contribué, pour la plus grande part, à imposer la notion de discontinuité de la matière, la notion d'atome. Cette notion de discontinuité de la matière s'est prolongée ensuite par la découverte des grains d'électricité, les électrons et les protons, à partir desquels nous savons aujourd'hui que toute la matière est construite.

A ces discontinuités d'ordre « granulaire », la Physique, et d'abord l'optique, est venue ajouter des discontinuités d'un autre ordre que nous désignerons sous le nom de quanta. Les théories de quanta, introduites par l'optique et développées dans divers domaines de la physique, du côté de la photoélectricité, par

exemple, semblent aujourd'hui devoir nous permettre, en liaison avec les atomes dont elles déterminent les possibilités d'association, de déduire la Chimie. Ceci, non seulement au point de vue structural, mais aussi au point de vue énergétique, au point de vue qualitatif comme au point de vue quantitatif.

C'est ce qui semble se produire en ce moment-ci, et c'est ce que je voudrais vous indiquer très rapidement.

J'ai donné comme titre à cette Conférence *Les Nouvelles Mécaniques et la Chimie* et, ceci, dans un double sens, car je veux montrer comment la mécanique des quanta, d'une part, et les mécaniques statistiques nouvelles, d'autre part, nous permettent de comprendre la chimie.

Les nouvelles mécaniques consistent, comme vous le savez, d'abord en ce que nous appelons la dynamique des quanta, qui est l'aînée, et qui a été développée surtout en Allemagne par les travaux de Born, Heisenberg, Jordan, etc... Ensuite dans la mécanique ondulatoire qui s'est développée ici, grâce aux travaux de M. Louis de Broglie, et à l'étranger grâce à ceux de Schrödinger et d'autres. Nous avons maintenant la satisfaction de constater que la mécanique ondulatoire et la dynamique des quanta forment, en réalité, une unité. La mécanique ondulatoire est véritablement une mécanique plus complète, plus précise que l'ancienne mécanique ; elle est à celle-ci ce que l'optique ondulatoire, l'optique de Fresnel, est à l'ancienne optique géométrique. La mécanique ondulatoire, la mécanique des quanta, est à la mécanique des trajectoires, à la mécanique macroscopique que nous connaissons, l'analogue de ce qu'est l'optique ondulatoire, l'optique physique à l'optique géométrique ; elle pénètre dans le domaine corpusculaire, dans le domaine des petites dimensions, comme l'optique physique pénètre dans le domaine des petites dimensions, dans l'optique des phénomènes de diffraction, là où l'optique géométrique cesse d'être acceptable.

Nous allons voir que la mécanique ondulatoire permet de préciser le mécanisme des liaisons chimiques, et permet, en particulier, de comprendre le mécanisme des liaisons non polaires.

Vous savez déjà que l'existence des électrons dans les atomes et la possibilité pour ces derniers de prendre des électrons supplémentaires ou de perdre des électrons constitutifs pour devenir des ions électrisés, permettait d'interpréter les liaisons chimiques d'ordre polaire, ou liaisons électrolytiques, par l'attraction entre des ions de signe contraire. Mais il était encore très difficile d'ex-

pliquer les liaisons non-polaires ou homéopolaires. Comment deux atomes d'hydrogène s'unissent-ils pour former une molécule, sans qu'aucun des atomes puisse être considéré comme différent de l'autre, sans la dissymétrie qui correspond, par exemple, au lien polaire entre l'atome de chlore électrisé négativement et l'atome de sodium électrisé positivement ? La mécanique ondulatoire nous donne une réponse : elle nous permet maintenant d'aborder l'étude des liaisons homéopolaires et d'en expliquer le mécanisme sous une forme qui est déjà extrêmement précise et satisfaisante.

Les nouvelles mécaniques comprennent ensuite ce que nous appelons les mécaniques statistiques.

Vous savez quels services a rendus la mécanique statistique sous la forme de la théorie cinétique des gaz, pour nous permettre de comprendre la thermodynamique et d'aborder l'énergétique chimique et le calcul des constantes chimiques. Elle nous a permis, en particulier, de donner une signification précise à la notion abstraite d'entropie, en en faisant l'expression de la probabilité de l'existence d'un ensemble d'atomes ou de molécules sous une configuration donnée. Elle nous a permis d'aborder l'étude des phénomènes de fluctuation et d'en déduire de nouvelles mesures des grandeurs atomiques et moléculaires.

Cette mécanique statistique classique, maintenant périmée (en physique, le mot « classique » veut dire actuellement « périmé »), s'est renouvelée récemment. Nous avons maintenant la mécanique statistique de Bose-Einstein et la mécanique statistique de Pauli-Fermi, qui reposent sur des bases beaucoup plus solides et beaucoup plus satisfaisantes et qui nous permettent d'aborder de façon tout à fait directe la chimie énergétique : elles permettent le calcul *a priori* de la constante de l'entropie qui intervient, dans le théorème de Nernst, pour l'évaluation des constantes d'équilibre.

A la fois du côté de la mécanique ondulatoire au point de vue chimique structural et du côté des nouvelles mécaniques statistiques au point de vue énergétique, nous avons des résultats récents qui sont dignes de toute l'attention des chimistes.

J'indiquerai aussi, une sorte de compromis entre les deux mécaniques, une approximation statistique des phénomènes intraatomiques, suivant un travail récent de M. Fermi, qui représente quelque chose de tout à fait heureux et de tout à fait synthétique.

Vous savez que la mécanique ondulatoire se développe en utilisant des ressources mathématiques assez étendues ; elle utilise la théorie des équations différentielles et des équations intégrales, et aussi cette partie des mathématiques qu'on appelle la théorie des groupes qui dérive des immortels travaux de GALOIS.

Bientôt, on ne pourra plus faire de chimie théorique sans être familiarisé avec ces instruments mathématiques. Je suis obligé de faire aujourd'hui une sorte de compromis entre cette mécanique ondulatoire, très abstraite, et les applications, très concrètes, qu'on peut en faire à la chimie. Vous verrez qu'on peut obtenir des images qui, si elles ne sont pas entièrement adéquates, présentent néanmoins l'avantage d'être une traduction suffisante des résultats théoriques, et d'être, en même temps, une expression simple et concrète des résultats expérimentaux.

Sans faire l'historique de la théorie des quanta, nous allons tout de suite prendre les notions fondamentales de la mécanique ondulatoire ; nous retrouverons, à cette occasion, non plus sous une forme arbitraire comme au début du développement de la théorie des quanta, mais sous une forme déductive, les points essentiels de cette dernière théorie.

Le développement de la théorie des quanta a gravité, au fond, autour de ce qu'on appelle la relation du quantum de PLANCK. PLANCK a eu le génie de résoudre, au moins en première approximation, les difficultés de la théorie du rayonnement, en admettant que les échanges d'énergie entre la matière et le rayonnement se faisaient, non pas de façon continue, comme le supposait la théorie classique, mais de façon discontinue, par quanta ou grains d'énergie proportionnels à la fréquence ; toutes les fois que de l'énergie est émise par la matière sous forme de rayonnement de fréquence ν, c'est par grains de valeur $h\nu$. On a été conduit ensuite à donner à ces grains, non plus seulement le sens de quantité d'énergie émise ou absorbée, mais le sens de véritables grains de lumière qu'EINSTEIN a nommés « Lichtquanta » et que nous appelons « photons ».

On a donc été conduit à concevoir le rayonnement comme présentant une dualité de structure : d'abord une structure ondulatoire, caractérisée pour chaque espèce simple de rayonnement par une fréquence déterminée, ensuite une structure corpusculaire, caractérisée par l'existence de grains de lumière ou photons. Les ondes lumineuses, de fréquence ν déterminée, interviennent, suivant les procédés interférentiels connus, pour déterminer la dis-

tribution des photons d'énergie $h\nu$. C'est sous la forme de photons pilotés par des ondes lumineuses que nous concevons actuellement l'optique.

Du côté de la matière, on a suivi, pour arriver à la mécanique ondulatoire, la voie inverse de celle qu'on a suivie en optique, car la théorie classique, en effet, nous a légué des ondes pour représenter la lumière, et des grains, électrons et protons, pour figurer la matière. De même qu'on a été conduit en optique à associer aux ondes lumineuses des grains qui sont les photons, de même, on a été conduit à associer aux grains matériels, électrons, protons ou atomes, des ondes que M. Louis de Broglie a appelées « ondes de phase ». On a retrouvé ainsi du côté de la matière cette dualité d'ondes et de grains, cette structure à la fois ondulatoire et corpusculaire, qui s'était imposée en optique. C'est à M. Louis de Broglie que revient l'honneur d'avoir réalisé cette association, à l'inverse de ce qu'avait fait Planck, et d'avoir complété, en quelque sorte, le parallélisme entre la matière et la lumière.

Un grain de matière, par exemple un électron, ayant au repos une masse m_0 possède, quand il est animé d'une vitesse v, une masse m

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

et une énergie

$$E = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}.$$

Lorsqu'il est au repos, il possède encore l'énergie $m_0 c^2$, à laquelle peut s'ajouter une énergie potentielle s'il se trouve dans champ de force dont les actions dérivent d'un potentiel. Chaque électron en état de repos ou de mouvement, chaque grain de matière est donc ainsi caractérisé par une certaine énergie. M. Louis de Broglie a associé à cette énergie la fréquence d'une onde au moyen de la relation du quantum de Planck, et a imaginé que la dynamique des grains matériels peut se développer sur la même base que l'optique. A un électron de masse m_0 et de vitesse v, il a associé une onde de fréquence ν telle que

$$h\nu = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}.$$

Il a supposé l'existence d'ondes satisfaisant à des conditions

particulières de propagation, pilotant les grains matériels comme les ondes lumineuses pilotent les photons et déterminant leur accumulation en certains points pour donner lieu à des phénomènes interférentiels, à des phénomènes de diffraction par exemple. Des expériences nombreuses sur la diffraction des électrons sont venues confirmer cette nouvelle conception et montrer que le comportement des grains de matière est exactement analogue au comportement des grains de lumière.

M. SCHRÖDINGER a réalisé un progrès considérable dans la détermination de ces « ondes de phase », introduites par M. L. de BROGLIE, en en donnant l'équation de propagation. Il a caractérisé une onde de phase par une grandeur de la nature la plus simple, par un scalaire ψ — ce qui était naturel pour étudier des ondes d'un type tout à fait nouveau — et a obtenu l'équation de propagation de ce scalaire ψ, comme POISSON avait obtenu l'équation de propagation de la pression (scalaire) d'un milieu élastique dans le cas d'une onde sonore. En optique, cependant, il ne suffit pas d'un simple scalaire pour déterminer une onde lumineuse, mais il faut un système plus compliqué d'éléments vectoriels ou tensoriels, par exemple le champ électrique et le champ magnétique contenus dans le plan d'onde. De même, dans la théorie de ces ondes de phase, de grands progrès ont été réalisés, en particulier par DIRAC et DARWIN et par PAULI, en remplaçant le scalaire primitif de SCHRÖDINGER par des éléments d'ordre vectoriel et même par des grandeurs tensorielles d'un ordre plus élevé. Ils ont ainsi donné à l'onde de phase un caractère plus complexe, mais il était naturel de prendre au début l'élément le plus simple. Actuellement, d'ailleurs, la transition n'est pas encore complète, et on trouve à la fois des mémoires, comme ceux de LONDON, où l'on utilise le ψ scalaire de SCHRÖDINGER, et d'autres travaux, comme le mémoire plus récent de GORDON sur l'atome d'hydrogène, où l'on utilise la forme tensorielle. On s'aperçoit d'ailleurs que la forme scalaire primitive se développe en appelant, en quelque sorte, la forme tensorielle plus complexe. Les premiers résultats de la mécanique ondulatoire se sont ressentis de cette approximation (faite en opé-

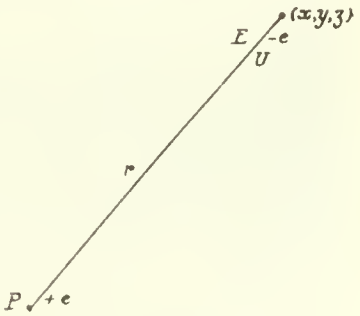


Fig. 1

rant uniquement sur un élément scalaire) ; l'équation de propagation obtenue d'abord ressemble tout à fait aux équations de propagation de la théorie de l'acoustique ou de la théorie de l'optique.

Prenons comme exemple, le cas de l'atome d'hydrogène. Nous supposons au centre un proton immobile en considérant son inertie comme infinie. Un électron mobile, de masse m_0 de charge e et d'énergie E est situé à la distance r dans le champ électrostatique produit par ce proton, ou, plus généralement, dans un champ de force dont l'énergie potentielle au point x, y, z où il se trouve est représentée par U. L'équation de propagation de la fonction ψ donnée par SCHRÖDINGER s'écrit :

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}+\frac{8\pi^2 m_0}{h^2}(E-U)\psi=0$$

h étant la constante universelle de PLANCK.

Dans le cas particulier de l'atome d'hydrogène, où la charge de l'électron est égale en valeur absolue à la charge du proton, l'énergie potentielle U, qui correspond à une attraction entre les deux centres, est égale à $-\frac{e^2}{r}$. L'équation devient :

$$\Delta\psi+\frac{8\pi^2 m_0}{h^2}\left(E+\frac{e^2}{r}\right)\psi=0.$$

M. SCHRÖDINGER a retrouvé, d'une manière tout à fait remarquable, les niveaux d'énergie de BOHR, en cherchant quelles sont les solutions de cette équation qui fournissent pour la fonction ψ une valeur finie bien déterminée en tout point de l'espace et nulle à grande distance. Il a trouvé que cette propriété de la fonction ψ d'être partout finie n'existe pas pour toutes les valeurs de l'énergie E. Elle n'existe que pour des valeurs de l'énergie qui forment tantôt une série continue, tantôt une série discontinue (infinie dénombrable).

En utilisant uniquement la mécanique non relativiste ordinaire, l'énergie E est simplement la somme de l'énergie cinétique $\frac{1}{2}mv^2$ et l'énergie potentielle U, soit :

$$E=\frac{1}{2}mv^2+U.$$

Il y a toujours des solutions de l'équation de SCHRÖDINGER lorsque E est positif, quelle que soit sa valeur ; c'est ce qui corres-

pond à une valeur de l'énergie suffisante pour permettre à l'électron de quitter l'atome et d'avoir à l'infini (où $\frac{-e^2}{r}$ est nul) une énergie cinétique positive. Au contraire, lorsque la valeur de E est négative, l'équation ne présente des solutions finies dans tout l'espace que pour des valeurs déterminées de E formant une série discontinue ; c'est le cas où l'électron et le proton ne peuvent pas se séparer. La série des valeurs de l'énergie qui permettent de résoudre l'équation de SCHRÖDINGER, E_1, E_2, ... E_n,... dépend d'un nombre entier n suivant la relation :

$$E_n = \frac{-2\pi^2 m_0 e^2}{h^2 n^2}.$$

Le nombre n qui figure au dénominateur par son carré s'appelle le nombre quantique principal.

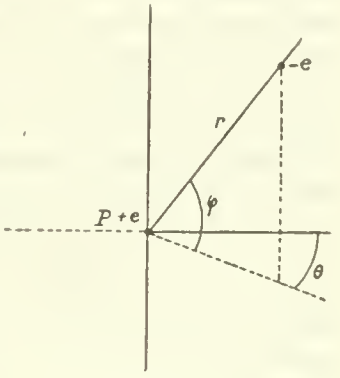


Fig. 2.

A chaque valeur de ce nombre quantique principal, donc à chaque valeur E_n de la constante E correspondent diverses solutions de l'équations de SCHRÖDINGER. Chacune de ces solutions, fait intervenir en outre deux nombres entiers l et m. Ces nombres l et m s'introduisent d'une manière relativement simple si, au lieu de rapporter la position de l'électron à un système de coordonnées cartésiennes, on la rapporte à un système de coordonnées polaires dans l'espace (r, φ, ϑ). L'équation de SCHRÖDINGER se transforme en (r, φ, ϑ) et l'on trouve comme solutions correspondant à une valeur n donnée du nombre quantique principal, la double série dépendant de l et de m :

$$\psi_{nlm} = \mathcal{R}_{nl}(r)\Theta^{lm_l}(\vartheta)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}.$$

(Chaque solution ψ_{nlm} possède un axe de symétrie d'ordre plus ou moins élevé.) Les entiers l et m qui interviennent dans les fonctions $\mathcal{R}, \Theta$, et dans la fonction périodique $e^{im\varphi}$ doivent satisfaire aux conditions particulières suivantes : Pour une valeur déterminée du nombre n, le nombre l ne peut prendre que les valeurs :

$$0, \quad 1, \quad 2, \cdots, n-1.$$

Pour une valeur donnée de n et une valeur donnée de l, l'entier

m ne peut prendre que les $2l+1$ valeurs positives ou négatives suivantes :

$$-l,\ -l+1,\cdots,\ -1,\ 0,\ +1,\cdots,\ l-1,\ l$$
$$-l \leqslant m \leqslant +l.$$

A chaque valeur de n correspond donc un certain nombre de solutions possibles pour l et m, et à chaque groupe de 3 nombres entiers, n, l et m, correspond un état stationnaire possible des ondes de phase autour du noyau. Ces nombres entiers, n, l, m, viennent exactement jouer ici le rôle que jouaient, dans la première forme de la théorie des quanta de Bohr-Sommerfeld, les trois nombres quantiques qui déterminaient les dimensions, la forme et l'orientation des orbites des électrons autour du noyau. Sommerfeld avait été conduit à introduire 3 nombres quantiques : le nombre de quanta principal n qui déterminait les dimensions d'une orbite, le nombre de quanta azimutaux k qui déterminait sa forme, et le nombre de quanta magnétiques m qui déterminait l'orientation du plan de l'orbite en présence d'un champ magnétique. Les 3 nombres n, l, m, que l'on introduit dans la mécanique ondulatoire de Schrödinger jouent le même rôle que les 3 nombres quantiques de Sommerfeld, à ceci près que l doit être assimilé à la différence $k-1$.

Dans la mécanique de Bohr-Sommerfeld, on s'était refusé à admettre la valeur zéro pour le second nombre quantique k, nombre de quanta azimutaux. Cette valeur ($k=0$), correspondait à une orbite réduite à une droite, l'électron venant rencontrer le proton. L'optique spectroscopique, au contraire, admettait la valeur zéro pour le second nombre quantique. La mécanique ondulatoire vient donc ici combler une lacune, en admettant la valeur $l=0$.

Ceci est d'ailleurs un point essentiel dont nous allons voir la signification physique. Si $l=0$, m n'a qu'une valeur, $m=0$, l'exponentielle $e^{im\varphi}$ devient égale à 1, la fonction Θ, qui est reliée aux fonctions sphériques et dont je ne donne pas le détail, devient une constante, et la fonction ψ_{n00} devient seulement fonction de la distance ; on a donc une solution entièrement symétrique, entièrement sphérique.

Dans le cas particulier où $n=1$, on obtient pour l'atome d'hydrogène, dans ce qu'on appelle l'état normal ou de moindre énergie, l'expression suivante pour la fonction ψ_{100} :

$$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

a_0 représente ce que BOHR appelait le rayon de la première orbite (orbite à 1 quantum).

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m_0 e^2}.$$

On a adopté successivement deux points de vue pour donner une interprétation physique de ces « ondes de phase ».

Le premier point de vue, celui de SCHRÖDINGER, est celui-ci : au lieu de supposer les électrons concentrés en des points déterminés autour du noyau, on doit les supposer en quelque sorte répartis tout autour de lui avec une densité déterminée par la fonction ψ, par le carré $|\psi|^2$ du module de cette fonction. Lorsque ψ ne dépend que de r, comme c'est le cas lorsque $l = m = 0$, cela revient à supposer que l'électron forme une sorte d'atmosphère d'électricité négative autour du proton, atmosphère dont la densité diminue exponentiellement à partir du centre. Cette représentation, parfaitement acceptable, de l'atome d'hydrogène dans son état normal correspond dans la nouvelle mécanique ondulatoire au cas de l'ellipse infiniment aplatie dans la première dynamique des quanta.

La seconde conception, qui tend maintenant à prévaloir, consiste à conserver, pour la matière comme pour la lumière, le point de vue corpusculaire et le point de vue ondulatoire. On considère cette fonction ψ comme représentant par le carré de son module, non pas la densité de distribution de la charge électrique supposée répartie dans l'espace, mais la probabilité de présence d'une particule en un point donné. Le mouvement d'une particule n'a plus de sens en mécanique ondulatoire. On ne peut pas suivre *une* particule. On peut seulement connaître la distribution statistique dans l'espace d'un certain nombre de particules, ou bien la distribution dans le temps d'une particule par l'intermédiaire de sa probabilité de présence aux différents points du champ de force.

Que nous nous placions au premier ou au second point de vue, les applications à la chimie se présentent toujours de la même manière. Nous nous placerons plutôt, dans ce qui suit, au premier point de vue.

Si on développe l'analyse du mouvement de l'électron, on est conduit, pour chaque solution ψ_{nlm}, à évaluer le moment de quantité de mouvement $\mathfrak{M}_z$ de l'électron par rapport à l'axe oz de symétrie ; on trouve que

$$\mathfrak{M}_z = m \frac{h}{2\pi}$$

$\frac{h}{2\pi}$ étant l'unité de moment de quantité de mouvement déjà in-

troduite par Bohr dans sa théorie de l'atome. Lorsque l'atome d'hydrogène se trouve à l'état normal $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$, le moment de quantité de mouvement $\mathfrak{M}_z$ est nul ; c'est un état purement statique. Lorsqu'il se trouve dans un état excité, l est positif, m peut être différent de zéro, et le moment de quantité de mouvement peut prendre $2l+1$ valeurs positives ou négatives.

Nous retrouvons la signification magnétique du nombre m ; car, au moment de quantité de mouvement de cette distribution d'électricité négative autour du noyau, correspond un moment magnétique qui lui est proportionnel

$$\mu = \frac{e}{2m_0} m \frac{h}{2\pi} = m \frac{he}{4\pi m_0}$$

et égal, par conséquent, à un multiple entier du magnéton de Bohr. Le moment magnétique de l'atome dans la direction de l'axe, direction déterminée par le champ magnétique dans lequel se trouve l'atome, ne peut être qu'un multiple entier de $\frac{he}{4\pi m_0}$: c'est la condition de quantification dans l'espace de Sommerfeld.

Lorsque $l = m = 0$, le moment magnétique est nul. Lorsque $l = 1$, m peut prendre 3 valeurs : -1, 0 et 1 ; il y a 3 moments magnétiques possibles. Le nombre l représente, en magnétons de Bohr, le maximum du moment magnétique dans la direction du champ. Le nombre m représente, suivant les résultats de la quantification dans l'espace, le moment magnétique effectif dans la direction du champ .

Regardons maintenant les conséquences optiques de cette théorie. Lorsqu'un atome, qui peut exister dans différents états énergétiques, passe de l'un de ces états, caractérisé par l'énergie E_n, à un autre état, caractérisé par l'énergie $E_{n'}$, il échange de l'énergie avec l'extérieur sous forme de rayonnement. Si ce passage correspond à une diminution d'énergie, il y a émission d'un rayonnement de fréquence ν telle que

$$h\nu = E_n - E_{n'}.$$

Comme ces énergies E_n et $E_{n'}$ correspondent, d'après la relation de de Broglie, à des fréquences ν_n et $\nu_{n'}$, on a simplement

$$\nu = \nu_n - \nu_{n'}.$$

La fréquence ν émise dans une transformation ou absorbée dans le processus inverse, est égale à la différence des 2 fréquences existant effectivement dans l'atome aux deux états extrêmes de

la transformation. L'ancienne théorie des quanta faisait intervenir dans ces états extrêmes des fréquences de circulation qui n'avaient aucun rapport avec la fréquence ν émise ou absorbée. D'ailleurs dans la nouvelle théorie, puisque l'expression de l'énergie E_n est exactement la même que dans la théorie de BOHR-SOMMERFELD fondée sur la mécanique ancienne quantifiée, les formules spectrales sont exactement les mêmes : on retrouve la série de BALMER et les autres séries du spectre de l'hydrogène au même degré d'approximation que dans la théorie primitive, c'est-à-dire sans la structure fine des raies.

On sait que c'est en appliquant au mouvement d'un électron autour du noyau la dynamique de la relativité restreinte que SOMMERFELD a pu obtenir la structure fine des raies du spectre de l'hydrogène, fournissant par là l'occasion d'un triomphe, à la fois pour la théorie des quanta et pour la théorie de la relativité. De la même manière, le développement de la mécanique ondulatoire est venu préciser la nécessité d'introduire la théorie de la relativité, et la préciser sous une forme beaucoup plus satisfaisante que dans la théorie de SOMMERFELD.

M. DIRAC a, en effet, montré que, si l'on représente l'onde de phase par un élément à plusieurs composantes au lieu d'un scalaire ψ, et si l'on impose à l'ensemble des équations de propagation la condition d'être invariantes pour une transformation de la relativité restreinte, ces équations se particularisent et conduisent à des résultats nouveaux. Si on prend, en particulier, un électron libre porteur d'une charge électrique et placé dans un champ magnétique, on trouve qu'il doit nécessairement avoir, autour d'un axe dirigé suivant le champ extérieur, un moment de quantité de mouvement égal, non à $\frac{h}{2\pi}$ mais à $\frac{h}{4\pi}$. A ce moment de quantité de mouvement qui est produit, si l'on veut, par le pivotement de l'électron sur lui-même (c'est l'image la plus simple que l'on puisse donner), correspond cependant un moment magnétique toujours égal à

$$\frac{he}{4\pi m_0}.$$

Les propriétés magnétiques de l'électron déduites par DIRAC de la mécanique ondulatoire, avaient déjà dû être introduites pour interpréter les faits de la spectroscopie (UHLENBECK et GOUDSMIT), avec la même valeur pour le moment magnétique et pour le moment de quantité de mouvement. Avoir permis de déduire

l'existence de l'électron magnétique est un résultat considérable de la mécanique ondulatoire.

Mais ceci nous oblige à modifier la théorie sommaire de l'atome d'hydrogène de SCHRÖDINGER et à la compléter en tenant compte non seulement de la charge électrique de l'électron, mais aussi de son moment magnétique. C'est ce qu'a fait M. GORDON ; il a ainsi trouvé, en cherchant, dans l'équation nouvelle, quelles sont les valeurs de la constante E qui permettent l'existence de solutions partout finies et nulles à l'infini, le spectre de SOMMERFELD avec la structure fine des raies. Donc, si, au lieu d'imposer arbitrairement dans la mécanique relativiste, des conditions de quanta à un électron lié à un proton, on applique, à cet électron et au proton les équations de la mécanique ondulatoire sous leur aspect conforme à la relativité, on en déduit tout le spectre de l'hydrogène avec les structures fines des raies, et on met en évidence l'existence du moment magnétique de l'électron.

En poursuivant l'étude de cet atome d'hydrogène avec son électron magnétique, on constate que le moment de quantité de mouvement de l'électron se compose de deux parties : on peut dire que l'une correspond à la circulation de l'électron, l'autre à son pivotement. Le moment de quantité de mouvement de circulation a pour composante dans la direction du champ magnétique un multiple entier (compris entre $-l$ et $+l$) de $\frac{h}{2\pi}$, tandis que le moment de quantité de mouvement de pivotement est égal à $\frac{h}{4\pi}$ ou à $-\frac{h}{4\pi}$ suivant que l'axe magnétique de l'électron est orienté dans le sens de l'axe magnétique de l'orbite ou en sens contraire. Le maximum du moment de quantité de mouvement de l'atome est donc soit $\left(l+\frac{1}{2}\right)\frac{h}{2\pi}$ soit $\left(l-\frac{1}{2}\right)\frac{h}{2\pi}$ suivant qu'il y a accord ou opposition.

On se trouve ainsi ramené, par la mécanique ondulatoire, à cette conception que la spectroscopie avait imposée et que la théorie du magnétisme a développée et confirmée, qu'il y a deux origines du moment magnétique des atomes : il y a d'abord des moments magnétiques de circulation et des quantités de mouvement correspondantes : il y a ensuite le moment magnétique de l'électron lui-même et les quantités de mouvement correspondantes. La quantification dans l'espace se fait alors exactement comme dans la théorie primitive de SCHRÖDINGER, mais la quantité de mouvement résultante dans la direction du champ magnétique est un multiple frac-

tionnaire $\left(m \pm \frac{1}{2}\right)$ de $\frac{h}{2\pi}$ avec les conditions auxquelles doit satisfaire l'entier positif ou négatif m :

$$-\left(l + \frac{1}{2}\right) \leqslant m \pm \frac{1}{2} \leqslant l + \frac{1}{2}$$

s'il y a concordance, et

$$-\left(l - \frac{1}{2}\right) \leqslant m \pm \frac{1}{2} \leqslant l - \frac{1}{2}$$

s'il y a opposition.

Le nombre des valeurs de $m' = m \pm \frac{1}{2}$ ne sera plus $2l + 1$, car la valeur zéro va être exclue ; il sera $2l + 2$ s'il y a accord, et $2l$ seulement s'il y a opposition. Par exemple lorsque $l = 1$, s'il y a accord, on trouve les possibilités : $-\frac{3}{2}$, $-\frac{1}{2}$, $+\frac{1}{2}$, $+\frac{3}{2}$. S'il y a opposition, on ne trouve que $-\frac{1}{2}$ et $+\frac{1}{2}$.

On peut encore dire que l'existence du moment magnétique de l'électron oblige, comme l'avait montré empiriquement la spectroscopie, à introduire un quatrième nombre quantique s qui, dans le cas d'un seul électron, ne peut prendre que les valeurs $+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$ en unités de moment de quantité de mouvement $\frac{2\pi}{h}$, et qui, associé au nombre m correspondant au moment de circulation, donne pour la composante du moment total dans la direction du champ magnétique $m' = m + s = m \pm \frac{1}{2}$.

On peut représenter ces résultats suivant les différentes valeurs de n dans le tableau suivant qu'on prolongera facilement au-delà de $n = 4$:

	1	2	3	4
l	0	0 1	0 1 2	0 1 2 3
Nombre de solutions possibles pour m'	2	2 2 4	2 2 4 4 6	2 2 4 4 6 6 8
Somme des valeurs possibles	2	$2+2+4=8$	$2+2+4+4+6=18$	$2+2+4+4+6+6+8=32$

Lorsque $n = 1, l = 0$, on n'a qu'une solution possible au point de vue de Schrödinger, c'est l'état normal $m = 0$, mais au point de vue de Dirac, on a 2 solutions :

$$m' = -\frac{1}{2} \quad \text{et} \quad m' = +\frac{1}{2}.$$

Lorsque $n = 2$, l peut prendre les deux valeurs 0 et 1.

Pour $l = 1$, on a soit 2 valeurs, soit 4 valeurs pour m', comme on l'a vu plus haut, suivant que le moment magnétique de l'électron et celui de l'orbite sont dans le même sens ou dans le sens inverse. On trouvera de la même manière le nombre de solutions possibles pour m' quand le nombre principal n prend les valeurs 3, 4, 5, etc...

Si, pour chaque valeur de n, on fait le total des solutions possibles pour le nombre m', on trouve successivement :

$$2 \quad 8 \quad 18 \quad 32.$$

Nous déduirons tout à l'heure de ce résultat la classification périodique des éléments sous la forme précise de Stoner. Il y a 2 solutions K, $(n = 1)$, de même type, 8 solutions L, $(n = 2)$, de 3 types différents, 18 solutions M, $(n = 3)$, de 5 groupes différents ; 32 solutions N se rattachant à 7 groupes différents, etc...

Pour l'atome d'hydrogène à l'état normal ($n = 1$, $l = 0$) il n'y a pas de moment de circulation et l'atome a pour moment magnétique celui de l'électron seul (rotation) correspondant à $m' = \mp\frac{1}{2}$ suivant que ce moment est orienté dans un sens ou dans l'autre.

Nous allons maintenant essayer d'aborder le problème de l'action mutuelle entre les atomes, en particulier le cas de deux atomes d'hydrogène, que la mécanique ondulatoire vient de permettre de traiter (mémoires récents de MM. Heitler et London).

Nous supposerons les deux noyaux immobiles à la distance R et nous chercherons en fonction de R quelle est l'énergie E qui correspond à l'ensemble des deux atomes. Ce sera la dérivée de E par rapport à R qui nous indiquera dans quels cas il y a attraction et dans quels cas il y a répulsion. Nous pouvons former, par les procédés de Schrödinger, l'équation de propagation de l'onde de phase pour l'ensemble de ces atomes ; les deux électrons étant déterminés chacun par trois coordonnées, le Δ de l'équation de propagation aura six composantes ; l'énergie potentielle résultera de l'action réciproque des noyaux entre eux, de l'action des électrons magnétiques entre eux et de l'action des noyaux sur les électrons,

actions déterminées par la mécanique ancienne. On peut intégrer cette équation d'onde de phase par approximations au moyen de la méthode dite des perturbations séculaires que les astronomes connaissent bien. On peut suivre la façon dont se comportent les solutions et on trouve que, pour chaque distance R, il y a deux possibilités, l'une indiquant une attraction, l'autre correspondant à une répulsion (toutes deux beaucoup plus énergiques que celles qui seraient données par la loi de COULOMB).

Ce résultat, particulier à la mécanique ondulatoire, est lié, au fond, à l'existence de deux orientations possibles, l'un par rapport à l'autre, des moments magnétiques des deux électrons présents dans l'ensemble des deux atomes d'hydrogène et peut être interprété comme une action magnétique d'un type nouveau s'exerçant entre eux, attraction quand les moments sont parallèles et de sens inverses, répulsion quand les moments sont parallèles et de même sens. Les deux atomes d'hydrogène ont toujours un moment magnétique à l'état normal, et ces moments magnétiques s'orientent toujours dans l'espace, comme l'ont montré les expériences de STERN et GERLACH sur l'orientation dans un champ magnétique des moments magnétiques des atomes alcalins. Lorsque les moments magnétiques des atomes d'hydrogène sont parallèles, il y a répulsion très grande ; lorsqu'ils sont en sens opposé, il y a attraction, beaucoup plus intense qu'une attraction électrostatique.

Ainsi pour dégager l'existence du moment magnétique de l'électron, M. DIRAC a été obligé de faire intervenir la relativité, mais lorsqu'on prend simplement la première approximation que fournit la mécanique ancienne à la mécanique ondulatoire de SCHRÖDINGER et qu'on discute le problème des deux atomes, on trouve un résultat nouveau qui permet d'expliquer qualitativement un grand nombre de phénomènes et que l'on peut représenter comme une liaison d'ordre magnétique entre les électrons des deux atomes puisque l'action entre ceux-ci dépend essentiellement de l'orientation relative des axes magnétiques des deux électrons. Le calcul quantitatif exact exigerait qu'on prenne la forme générale (relativiste) de l'onde de phase représentant l'ensemble des deux atomes.

Les deux électrons, ou les deux atomes à l'état normal sont caractérisés d'abord par les trois mêmes nombres quantiques :

$$\begin{matrix} n & l & m \\ 1, & 0, & 0 \end{matrix}$$

ensuite par un quatrième nombre égal à $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$.

Lorsque les axes magnétiques sont dans le même sens, c'est-à-dire lorsque le quatrième nombre quantique, qui caractérise l'orientation de l'axe magnétique de l'électron dans le champ extérieur, a la même valeur $+1/2$ pour les deux électrons, il y a une très forte répulsion : on ne peut pas amener les 2 atomes à former un système unique. Au contraire, lorsque les axes magnétiques sont en sens inverse, c'est-à-dire lorsque le quatrième nombre quantique a la valeur $+1/2$ d'une part et $-1/2$ d'autre part, les deux atomes s'attirent fortement et peuvent former un système unique : une molécule d'hydrogène.

La mécanique ondulatoire nous fait retrouver ici le principe fondamental introduit par Pauli, le principe d'exclusion, suivant lequel, dans un système électronique, dans un édifice atomique, il n'est pas possible que deux électrons soient caractérisés exactement par les quatre mêmes nombres quantiques. Dans la molécule d'hydrogène, les deux électrons ont des nombres s différents et satisfont au principe d'exclusion de Pauli.

Ce principe d'exclusion que nous dégageons ici pour l'association de deux atomes d'hydrogène s'impose aussi pour l'édifice électronique d'un atome plus complexe. La mécanique ondulatoire, qui commence seulement à développer la théorie des systèmes électroniques plus complets, en s'appuyant sur la théorie des groupes (travaux de Wigner et Heitler), montre que chaque état stable de l'atome fait correspondre à chacun des électons un système de quatre nombres quantiques, et que, conformément au principe d'exclusion de Pauli, qu'il n'est pas possible que deux électrons dans un même atome soient caractérisés par les quatre mêmes nombres quantiques. Cela nous permet d'affirmer que lorsque nous allons vouloir construire un atome avec des électrons de plus en plus nombreux, le nombre des électrons possibles c'est-à-dire le nombre d'électrons qu'on pourra placer dans chaque groupe, sera déterminé précisément par le nombre des solutions possibles pour l'ensemble des quatre nombres quantiques qui est donné par le tableau de la page 563.

Il n'y aura, par exemple, que deux électrons qui pourront avoir un nombre principal de quanta égal à 1 et ils auront leurs moments magnétiques dans des directions opposées. Ce sera l'atome d'hélium, ou l'atome de lithium ionisé, ou le glucinium doublement ionisé qui ont beaucoup d'analogie avec la molécule d'hydrogène : il y a seulement un seul noyau au lieu de deux, mais exactement les mêmes nombres quantiques caractéristiques ; la stabilité est du même

ordre. La « carapace » de l'atome d'hélium est constituée par deux électrons qui ont leurs moments magnétiques opposés et qui forment un doublet électronique avec saturation des moments magnétiques l'un par l'autre.

Lorsque le nombre principal de quanta n sera égal à 2, il n'y aura que 8 solutions possibles, donc un maximum possible de huit électrons « L » dans un atome. Pour $n = 3$ les possibilités seront épuisées pour 18 électrons, etc... On voit apparaître ainsi la classification de STONER avec les groupes d'électrons, K, L, M, N,... et les sous-groupes correspondants.

On obtient les gaz rares : Hélium, Néon, Argon, Krypton, etc... chaque fois que l'on a épuisé les possibités correspondant aux valeurs 0 et 1 du nombre l associées à une nouvelle valeur du nombre n, le nombre de ces possibilités étant deux pour n égal à un (hélium) et huit pour les autres valeurs de n qui augmentent d'une unité quand on passe d'un gaz rare au suivant. A ce moment, on obtient ce qu'on peut appeler un système complet dans lequel, dans chaque couche, à chaque électron correspond un autre électron de sens inverse ayant exactement les mêmes nombres n, l, et m, mais $-1/2$ au lieu de $+1/2$ pour le quatrième nombre, et constituant avec le premier un couple de deux électrons ayant exactement les mêmes caractéristiques, mais des moments magnétiques opposés.

Nous pouvons maintenant comprendre le mécanisme des liaisons homéopolaires, en revenant sur l'attraction des deux atomes d'hydrogène lorsque les deux axes magnétiques des électrons sont en sens inverse. Lorsque les deux atomes sont tels que l'union de deux de leurs électrons (de moments magnétiques opposés) peut former un doublet électronique, il y a entre eux attraction mutuelle et formation de la combinaison. La combinaison homéopolaire s'obtient en prenant un électron dans un sens sur un atome et un électron dans l'autre sens sur un autre atome. Un atome ne pourra donner lieu à une combinaison homéopolaire que s'il possède des électrons qui n'ont pas de compagnons, qui ne sont pas engagés dans un doublet électronique. On peut donc dire que la combinaison homéopolaire est d'origine magnétique, comme la combinaison hétéropolaire est d'origine électrique ; pour cette dernière, ce sont les attractions électrostatiques des groupes électrisés de signes contraires qui provoquent la combinaison.

On peut traiter, au moyen des mêmes méthodes de la mécanique ondulatoire, le problème de deux atomes d'hélium, conte-

nant chacun deux électrons de sens opposé. On ne trouve qu'une seule solution, qui correspond à une répulsion. Il n'y a donc pas d'union possible des deux atomes d'hélium dans l'état normal, et c'est la même chose toutes les fois qu'il s'agit d'un gaz rare dans l'état normal. Cependant, à l'état excité, le gaz rare peut avoir des axes électroniques autrement disposés ; il pourra donc avoir de des valences homéopolaires s'il a des électrons n'ayant pas compagnon en sens inverse.

Je n'ai pas le temps d'entrer dans les détails, mais on verra, en se reportant en particulier aux mémoires de M. London, qu'on obtient de cette façon l'explication des valences homéopolaires des éléments des différentes colonnes de la classification périodique.

Par exemple, dans la série des halogènes, fluor, chlore, brome, etc... où il y a toujours un nombre impair d'électrons dans les groupes externes (7), on démontre qu'on obtiendra les valences homéopolaires, 1, 3, 5 ou 7. Le fluor, à cause de la valeur (2) de son nombre quantique principal, sera toujours monovalent, les autres auront les valences 3, 5 ou 7. Dans la colonne de l'oxygène, par exemple, on aura les valences homéopolaires 2, 4 ou 6. L'oxygène ne pourra avoir que la valence 2, le soufre pourra avoir des valences plus élevées à cause de la valeur plus élevée de son nombre quantique principal. Toutes les fois qu'il y a combinaison homéopolaire, il y a saturation d'un électron par un autre et formation d'un doublet électronique. D'ailleurs, quand une couche d'électrons est complétée (gaz rares), l'atome n'est plus sensible au point de vue chimique. « La valence d'un atome est égale au nombre de ses électrons non engagés dans un doublet magnétique. »

Ceci d'ailleurs se trouve confirmé par le fait que le nombre qui représente les valences d'un atome est égal (à une unité près) au nombre qui mesure sa « multiplicité » au point de vue spectroscopique.

Il y a bien d'autres cas intéressants à examiner. Par exemple, de même qu'on peut montrer que le fluor ne peut pas être plus que monovalent, l'oxygène plus que divalent, on montre que l'azote au point de vue homéopolaire ne peut pas être plus que trivalent. Dans le cas où l'azote semble se comporter comme pentavalent, on a affaire, en réalité, à de l'azote ionisé avec une liaison polaire. L'azote ionisé ne garde dans son système périphérique que quatre électrons, il donnera comme combinaison homéopolaire, par exemple, NH_4^+. C'est le radical ammonium ayant une valence polaire. L'atome d'azote ionisé avec ses quatre électrons se comporte, comme l'indique la chimie organique, de la même façon que

l'atome de carbone, et toute la série très complexe des composés de l'azote se développera parallèlement à celle des composés du carbone.

Je n'ai plus le temps, maintenant, de vous parler des conséquences des mécaniques statistiques nouvelles, de ce qui les caractérise par rapport aux anciennes mécaniques, et de la fécondité qu'elles peuvent avoir pour permettre le calcul *a priori* des constantes chimiques. Je remettrai cela à une autre occasion.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

G. Antonoff. — Détermination de la structure moléculaire à l'état liquide . . 272
E. Baur. — Sur la relation entre l'équilibre chimique et la cinétique chimique. 173
A. Berthoud. — Que penser de l'existence des molécules triatomiques des halogènes et de leur intervention dans les réactions chimiques ? 342
M. Bodenstein. — Décomposition du pentoxyde d'azote 319
K. F. Bonhoeffer. — Sur l'association des atomes et la décomposition de la molécule 128
L. Brillouin. — Les statistiques quantiques et leur application aux réactions photochimiques 281
B. Cabrera. — Paramagnétisme et structure des atomes combinés 243
H. Damianovich. — Dynamique physico-chimique comparée et inertie chimique 1
H. Damianovich. — Recherches sur l'inertie chimique des gaz rares. Action de l'hélium sur le platine 16
H. Damianovich et Orsini F. F. Nicola. — Étude cinétique de la décomposition de l'eau oxygénée par les électrocolloïdes 186
F. Daniels. — Influence de la radiation sur la décomposition du pentoxyde d'azote 383
E. Darmois. — Ions ou molécules en solution concentrée. Un procédé d'étude basé sur la mesure du pouvoir rotatoire 25
A. Egerton. — Le mécanisme de la combustion 489
J. Errera. — Polarité électrique et structure des molécules 233
W. Frankenburger. — Sur les réactions entre l'azote et le tungstène et le fer atomique 57
H. G. Grimm. — La structure des molécules et la vitesse de réaction 205
P. Gunther. — Les actions chimiques des rayons X 138
H. von Halban. — Absorption de la lumière par les électrolytes forts 64
V. Henri. — Structure moléculaire et spectres de bandes 96
J. Kallmann. — Réactions entre molécules et électrons lents 106
J. R. Katz. — Sur la rigidité et la configuration des molécules dans l'état liquide d'après les Roentgenspectrogrammes des liquides 398
G. Kornfeld. — Les échanges d'énergie entre atomes et molécules ; signification en cinétique chimique 154
V. Kourbatoff. — La nature de l'association des corps liquides 473
P. Langevin. — Les nouvelles mécaniques et la Chimie 550
P. Lasareff. — Sur les intégrales des équations différentielles de la cinétique photochimique 162
T. M. Lowry. — Théorie électrolytique de la catalyse par les acides et les bases 219
E. W. J. Mardles. — Rôle des noyaux dans la Combustion 503

	Pages
R. G. W. Norrish. — Sur l'activation de la molécule de peroxyde d'azote	133
F. et J. Perrin. — Activation et Désactivation par induction moléculaire	354
S. Pienkowski. — Retard de la fluorescence de la vapeur du mercure	89
M. Polanyi. — Sur les réactions chimiques simples	198
J. H. Quastel. — Interprétation du mécanisme de certains phénomènes biologiques par la théorie de l'Activation	528
F. I. G. Rawlins. — Liaisons intra-moléculaires	169
D. Reichinstein. — Adsorption sélective au point de vue du parallélisme existant entre l'affinité chimique et les forces d'adsorption	422
O. K. Rice. — Théorie des réactions unimoléculaires	298
R. Robertson. — Spectre d'absorption infra-rouge de NH^3, PH^3, AsH^3	41
L. Rolla. — L'ionisation de température	512
G. M. Schwab. — Remarques sur la catalyse de contact	53
C. P. Snow. — Spectres de bandes des molécules sans électrons de valence libres	125
S. A. Schou et R. Wurmser. — Sur une forme active probable du glucose	541
W. Steiner et Z. Bay. — Sur le spectre multilinéaire et le spectre continu de l'hydrogène dans diverses conditions d'excitation	462
J. Tbibaud. — Étude aux rayons X du polymorphisme des acides gras	410
J. J. Trillat. — Sur l'orientation moléculaire au moyen des rayons X	439
G. Wentzel. — Sur la prédissociation	121

Imp des Presses Universitaires de France, Paris-Saint-Amand. — 12-6-1929.

QD
R32
1-92

18845
QD 1
R325
1928

UNIVERSITY OF B.C. LIBRARY
3 9424 03535 5954

University of British Columbia Library
DATE DUE
SERIALS

FORM NO. 310 G